



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SERIE,

1842.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME QUATRIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1842.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES
SUR LA DILATATION DES GAZ;

PAR M. V. REGNAULT.

PREMIÈRE PARTIE.

Sur la dilatation de l'air atmosphérique.

Il n'existe pas en physique d'élément numérique qui ait été soumis à un plus grand nombre de déterminations expérimentales que le coefficient de dilatation de l'air, et cependant nous ne pouvons pas dire que ce coefficient nous soit connu jusqu'à présent avec une précision suffisante.

Les expériences des anciens physiciens ont donné des nombres tellement différents qu'on ne peut en tirer aucun parti; la plupart des circonstances qui influent sur le phénomène leur étaient complétement inconnues.

Les belles expériences de M. Gay-Lussac sur la dilatation des gaz semblaient devoir fixer à jamais l'incertitude des physiciens. M. Gay-Lussac fit voir, par un grand nombre d'expériences, que le coefficient de dilatation entre $0°$ et $100°$ était le même pour tous les gaz et pour les vapeurs, lorsqu'elles sont un peu éloignées de leur point de condensation, et que sa valeur était 0,375. Ce coefficient fut

adopté par tous les physiciens et employé dans les calculs, jusqu'à ce que dans ces dernières années, un physicien suédois, M. Rudberg, vint jeter du doute sur son exactitude. Par une série d'expériences faites avec soin, Rudberg chercha à faire voir que le coefficient de M. Gay-Lussac était trop fort, et que sa véritable valeur devait être comprise entre 364 et 365.

Comme le travail de Rudberg n'a jamais paru en France, il m'a semblé convenable d'en donner ici un extrait.

Rudberg a publié deux Mémoires sur le coefficient de dilatation de l'air. Dans le premier (*Annales de Poggendorff*, tome XLI), il emploie, pour le déterminer, des espèces de thermomètres à air, formés par des boules de verre renfermant de 120 à 150 grammes de mercure et soudées à un tube thermométrique. On commence par remplir cet appareil d'air sec. Pour cela, on engage le tube thermométrique ouvert dans un tube rempli de fragments de chlorure de calcium. On chauffe la boule fortement avec une lampe à alcool, puis on la laisse refroidir. En répétant cette expérience cinquante ou soixante fois, on finit par n'avoir plus que de l'air sec dans la boule. D'autres fois on mettait le tube de chlorure en communication avec la machine pneumatique, et l'on faisait cinquante ou soixante fois de suite le vide, en laissant chaque fois rentrer l'air. Ces deux procédés de dessiccation ont été employés indifféremment, ils n'ont jamais donné de différence sensible.

La boule remplie d'air sec, et toujours munie de son tube à chlorure de calcium, était placée dans un vase AB où l'on faisait bouillir de l'eau (*Pl. I, fig.* 1); de telle sorte que la boule et le tube thermométrique se trouvassent entièrement plongés dans la vapeur. Lorsque l'eau avait bouilli pendant trois quarts d'heure ou une heure, on enlevait le tube à chlorure de calcium, et dix minutes après, on fermait à la lampe la pointe effilée du tube thermométrique, et l'on notait au même moment la hauteur du baromètre.

La boule était pesée sur une balance très-sensible ; on la disposait ensuite sur l'appareil (*Pl. I, fig.* 2). Le tube thermométrique traverse le trou *b* d'une capsule en métal *abc* fixée elle-même au support AB. On fait descendre le bras CD jusqu'à ce que la pointe du tube thermométrique plonge à une assez grande profondeur dans la petite cuve à mercure EFGH. On casse la pointe du tube, le mercure s'élève dans la boule. On enveloppe celle-ci de neige que l'on place sur la capsule *abc* ; l'eau provenant de la fusion de la neige s'écoule par le petit tuyau *f*. On maintient ainsi la boule à 0°, au moins pendant deux heures, en remplaçant par de la nouvelle neige celle qui se résout en eau. On ferme alors l'extrémité du tube thermométrique au moyen d'un peu de cire molle renfermée dans une petite cuiller en fer, et l'on note au même moment la hauteur du baromètre.

On enlève ensuite la neige et l'on procède à la détermination de la hauteur du mercure soulevé. Rudberg se servait pour cela d'un appareil KML, qui se compose d'une tige verticale supportée par un trépied à vis callantes. Le long de cette tige se meut un bras *lmo* qui porte un anneau cylindrique *gn*, dont le plan inférieur est parfaitement horizontal. On fait descendre cet anneau jusqu'à ce que son plan inférieur comprenne exactement le niveau du mercure dans la boule. En même temps on fait descendre la tige à vis KS jusqu'à ce que sa pointe vienne affleurer à la surface du mercure dans la cuve. On enlève ensuite l'appareil KML et l'on mesure, au moyen d'une règle divisée, la distance de l'anneau à la pointe.

La boule est pesée avec le mercure qu'elle contient, après que le petit morceau de cire a été enlevé.

Le tube thermométrique est courbé à la lampe, de manière à ce que son extrémité ouverte puisse plonger dans une petite capsule pleine de mercure ; on remplit tout l'appareil de mercure, que l'on fait bouillir avec grand soin.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SERIE,

1842.

Deux expériences faites sur de l'air non desséché ont donné 0,3840 et 0,3902, ce qui donne une idée de l'influence de l'humidité sur le coefficient de dilatation. Le même appareil ayant été séché de nouveau avec soin et rempli de gaz sec, a donné 0,3652.

Dans son second Mémoire (*Annales de Poggendorff*, t. XLIV), Rudberg donne une série d'expériences faites au moyen d'un appareil particulier, fondé sur l'observation des forces élastiques qu'une même masse d'air sec prend à 0° et à 100°, cette masse occupant toujours le même volume, en faisant abstraction toutefois de la dilatation du verre.

Cet appareil est représenté *fig.* 3. Il se compose d'un cylindre AB renfermant de l'air sec et qui se trouve en communication avec un second tube *d*C par l'intermédiaire d'un tube capillaire B*bd*. Le tube *d*C est luté dans le couvercle d'une boîte renfermant un sac de cuir plein de mercure, dont le volume peut être diminué, comme dans les baromètres, au moyen de la vis M. Un tube barométrique de 50 centimètres environ de hauteur est luté dans le même couvercle. Au moyen de la vis on fait monter le mercure dans les tubes. Sur la partie verticale du tube *bd* on a tracé en α un trait très-fin. On fait monter le mercure jusqu'à ce trait au moyen de la vis, 1° lorsque le réservoir AB est refroidi à 0° par de la glace; 2° lorsqu'il est échauffé à 100°.

Le volume de l'air reste ainsi le même aux deux températures, quand on néglige la dilatation du verre. Pour mesurer les hauteurs du mercure dans les deux tubes, on a placé immédiatement derrière ces tubes une règle en laiton EPRND divisée en millimètres, dont les traits sur la partie inférieure, depuis α jusqu'à *b*, ont été prolongés assez pour passer à la fois derrière les deux tubes. On peut ainsi déterminer facilement les différences de hauteur entre α et le ménisque du mercure en ED.

Le réservoir AB avait été bien desséché avant de luter les tubes dans la boîte. Pour cela, la partie inférieure du tube *d*C avait été étirée en pointe et mise en communication avec un tube très-large rempli de chlorure de calcium, qui lui-même communiquait à une machine pneumatique. L'air ayant été soutiré environ cinquante fois et remplacé par de l'air sec, on ferma à la lampe la pointe effilée : le tube DC fut ajusté dans la boîte remplie de mercure sec, et quand ce tube fut solidement luté, on cassa sa pointe sous le mercure.

La dépression capillaire en α a été déterminée par une expérience directe, avant que le tube étroit B*bd* n'eût été soudé au réservoir AB. Cette dépression a été trouvée de $18^{mm},5$.

Le calcul de l'expérience est extrêmement simple. Soient, pendant que l'air est refroidi à 0°,

H' la pression barométrique,
h' la différence de niveau $a\alpha$,
e la dépression capillaire en α,

on a pour la force élastique de l'air $H' + h' - e$.

Quand l'air est chauffé à la température T par l'eau bouillante, on a pour sa force élastique $H'' + h'' - e$, d'où

$$1 + \alpha T = \frac{H'' + h'' - e}{H' + h' - e}(1 + \delta T).$$

Douze expériences avec ce procédé ont donné les nombres suivants :

0,3640	0,3643
0,3648	0,3648
0,3641	0,3653
0,3648	0,3640
0,3640	0,3664
0,3656	0,3645

Moyenne = 0,36457

Cette moyenne est la même que celle trouvée par le

premier procédé; Rudberg en conclut que la dilatation de l'air, de 0° à 100°, doit être comprise entre 0,364 et 0,365.

Rudberg termine son second Mémoire par une remarque importante, qui avait déjà été faite en 1803 par Gilbert (*Annales de Gilbert*, tome XIV, page 267), mais qui depuis était tombée tout à fait dans l'oubli; savoir, que les expériences de MM. Dalton et Gay-Lussac, que l'on avait regardées comme ayant donné des résultats presque identiques, diffèrent au contraire beaucoup. En effet, dans le Mémoire de Dalton extrait des Mémoires de la Société de Manchester (*Annales de Gilbert*, tome XII, page 313), il est dit: « J'ai trouvé à plusieurs reprises que 1000 parties d'air atmosphérique, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, se dilatent depuis 55°F. jusqu'à 212°F., de manière à former un volume 1321; ce qui donne, en y ajoutant 4 parties pour la dilatation du verre, une dilatation de 325 parties pour une différence de température de 157° de l'échelle de Fahrenheit. »

Il est évident que le volume d'air qui est admis ici pour unité est celui que possédait l'air à 55° F. ou à 12°,78 c. Si, au contraire, on prend pour unité le volume de l'air à 0°, et si l'on pose $=100\,\alpha$ la dilatation entre 0° et 100°, les résultats de Dalton donnent:

$$1+12,78\,\alpha : 1+100\,\alpha :: 1000 : 1,325;$$

d'où $$100\,\alpha = 0,392.$$

C'est donc là le véritable résultat des expériences de Dalton. Au reste, M. Dalton ne paraît pas s'être aperçu lui-même de l'erreur qui s'est glissée dans ses calculs, car il dit dans son nouveau système de philosophie chimique: « Le volume de l'air, d'après les expériences de M. Gay-Lussac et les miennes, étant 1000 à 32° F., devient 1376 à 212° F. »

Ainsi, d'après les expériences de Rudberg, le coefficient de dilatation de l'air admis depuis longtemps par les physiciens serait beaucoup trop fort. Le nombre 0,3646, qui est le résultat moyen de ses expériences, doit-il être adopté dès à présent dans les calculs de la physique ?

Il m'a semblé que de nouvelles expériences étaient nécessaires pour lever tous les doutes à cet égard, et je n'ai pas hésité à m'y livrer, persuadé que ces expériences seraient de quelque utilité à la science, lors même qu'elles ne feraient que confirmer les résultats obtenus par l'habile physicien suédois.

J'ai fait mes expériences par quatre procédés différents.

Première série d'expériences.

Elle a été faite par une méthode semblable à celle qui a été employée par Rudberg dans son premier travail, et qui est au reste celle au moyen de laquelle Dulong et Petit ont fait la comparaison du thermomètre à mercure avec le thermomètre à air. Seulement j'ai remplacé la petite boule de Rudberg, qui ne contenait que 150 à 200 grammes de mercure, par des réservoirs cylindriques de 25 à 30^{mm} de diamètre et de 110^{mm} environ de long, contenant de 800 à 1000 grammes de mercure. J'ai préféré la forme cylindrique à la forme sphérique, parce qu'elle ne donne pas, comme celle-ci, des effets de réfraction qui peuvent donner lieu à des erreurs sensibles, quand on mesure à distance, au moyen de lunettes les hauteurs du mercure soulevées. Il m'a semblé aussi qu'il était convenable d'augmenter la capacité du réservoir d'air.

Le réservoir cylindrique AB (*fig.* 4) était terminé par un tube thermométrique ACD dont on a fait varier successivement le diamètre intérieur depuis $\frac{1}{2}^{mm}$ jusqu'à 2^{mm}. Le tube thermométrique avait été étiré en pointe, et son extrémité recourbée à angle droit.

Cet appareil était engagé, au moyen d'un bouchon E, dans le couvercle KK′ d'un vase en fer-blanc V, dans lequel on faisait bouillir de l'eau. La vapeur qui se forme dans la partie inférieure du vase est obligée de passer par l'espace annulaire LL′, qui a pour but d'empêcher le refroidissement par le contact de l'air extérieur, avant de s'échapper par le tuyau latéral M. En N se trouve une petite tubulure, et sur la paroi intérieure, et immédiatement en face, une petite ouverture circulaire O. On engage au moyen d'un bouchon dans la tubulure, un tube de verre recourbé F qui sert de manomètre, et dont une des extrémités ouvertes passe par le trou O, et se trouve ainsi en communication immédiate avec l'intérieur du vase V. L'autre extrémité communique avec l'air. La colonne d'eau renfermée dans les deux branches verticales montre, par ses différences de niveau, si la pression est la même à l'intérieur et à l'extérieur. Le réservoir AB et le tube thermométrique qui le surmonte, se trouvent ainsi complétement plongés dans la vapeur de l'eau bouillante.

Lorsque l'eau est en pleine ébullition, on adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, la pointe du tube thermométrique à un appareil de dessiccation. Cet appareil se compose des tubes recourbés G, G′, ayant chacun 1 mètre environ de longueur et 20^{mm} de diamètre. Ces tubes sont remplis de pierre ponce concassée et imbibée d'acide sulfurique concentré; ils sont réunis entre eux par des tubes de caoutchouc, et communiquent avec une petite pompe à main P. Au moyen de cette pompe on fait vingt-cinq ou trente fois le vide dans l'appareil, et on laisse chaque fois rentrer l'air très-lentement en ouvrant convenablement les robinets. On laisse à la dernière fois les robinets complétement ouverts, de sorte que l'air du réservoir est en communication libre avec l'atmosphère.

On laisse dans cet état l'appareil pendant une demi-heure à une heure, puis on détache l'appareil de dessiccation.

Comme on pouvait craindre que, la pierre ponce venant par hasard à se tasser quelque part dans les tubes GG′, l'acide interposé ne formât un obstacle continu à l'entrée de l'air, et que par suite celui-ci n'eût besoin d'un excès de pression pour passer dans le réservoir, j'ai toujours eu soin de défaire d'abord le tube de caoutchouc *a*; il est évident que de cette manière, lors même que l'air du récipient se trouverait à une pression un peu plus faible que celle de l'air extérieur, ce serait encore de l'air desséché, celui compris entre *a* et D, qui pénétrerait dans le réservoir et établirait l'équilibre. Dans mes expériences cette précaution était superflue, parce que la ponce était seulement imbibée d'acide sulfurique. On détachait ensuite le caoutchouc D et on laissait pendant quelques minutes l'appareil en communication immédiate avec l'atmosphère; enfin on fermait au chalumeau la pointe effilée du tube thermométrique, et l'on notait en même temps la hauteur du baromètre. On avait ainsi le réservoir AB rempli d'air sec à la température de la vapeur, et sous la pression de l'atmosphère.

Le réservoir AB retiré de la chaudière était maintenant fixé sur le support représenté en perspective *fig.* 5. Ce support se compose d'un plateau circulaire EE′, portant à son centre une tubulure O et soutenu par les trois pieds verticaux P, P′, P″, réunis pour plus de stabilité à leur partie inférieure par un cercle de métal QQ′. Trois tiges de métal inclinées sont disposées symétriquement autour de la tubulure O; elles sont surmontées de petites boules à vis. Le réservoir d'air AB vient se poser sur ces boules, et la tige thermométrique est fixée dans la tubulure au moyen d'un bouchon. On lui donne une fixité plus grande au moyen de la vis V engagée dans la traverse mobile MN.

Sur un des pieds verticaux P′ se trouve montée une traverse *mn*, qui porte une pièce mobile représentée plus en grand par la *fig.* 6. Elle se compose d'une petite cuil-

ler en fer K fixée à une tige de fer *fg* que l'on peut faire monter ou descendre à volonté dans la pièce *abcd*. Cette pièce peut glisser sur le bras horizontal *mn*, qui peut lui-même être fixé à des hauteurs variables sur le pied P', au moyen de la vis *r*.

Sur un autre pied P se trouve montée à coulisse et à vis une pièce horizontale *st*, qui porte une vis terminée en haut et en bas par une pointe un peu arrondie.

Le réservoir est fixé de telle manière dans l'appareil, que la partie recourbée CD du tube thermométrique se trouve précisément dirigée vers le pied P', et l'on a noté sur le pied P' la hauteur à laquelle la pièce mobile *mn* doit être fixée, pour que le centre de la petite cuiller K se trouve précisément à la hauteur et dans la direction de la partie recourbée CD.

Cela posé, on place l'appareil au-dessus d'une petite cuve à mercure, de manière à ce que le tube thermométrique plonge dans le mercure au moins de 5 à 6 centimètres. On a fait à l'avance un trait de lime très-fin sur la tige CD à l'endroit où on veut la casser. On détache maintenant la pointe avec une petite pince; le mercure pénètre dans le tube thermométrique et s'élève à une certaine hauteur dans le réservoir; on enveloppe celui-ci de neige ou de glace pilée très-fin et on laisse l'appareil abandonné à lui-même au moins pendant une heure à une heure et demie, pour lui laisser prendre exactement la température de la glace fondante. On a eu soin de descendre préalablement la cuiller à la hauteur convenable sous le mercure. On donne de temps en temps de légères secousses à l'appareil, pour vaincre, s'il y a lieu, les résistances que le mercure peut éprouver dans son mouvement ascensionnel dans le tube thermométrique.

On fait alors avancer la petite cuiller le long de sa règle, jusqu'à ce que l'ouverture du tube capillaire s'engage dans la cire, et l'on note exactement en même temps la

hauteur du baromètre. On descend la pièce *st* le long du pied P, et l'on affleure exactement la pointe de la vis avec le niveau du mercure de la cuve. On enlève complétement la glace qui enveloppait le tube, et on laisse la colonne de mercure soulevée se mettre en équilibre de température avec l'air ambiant.

Il s'agit maintenant de mesurer la hauteur du mercure soulevé : pour cela, je me suis servi d'un kathétomètre de M. Gambey, qui par son vernier donne immédiatement à la lecture le cinquantième de millimètre. On vise avec la lunette horizontale vers le niveau du mercure (1) dans le tube AB, puis on descend la lunette et l'on vise à la pointe supérieure de la vis; en ajoutant à la différence de niveau ainsi obtenue la distance entre les deux pointes de la vis que l'on avait mesurée préalablement avec le même instrument, on avait la hauteur totale du mercure soulevé. Le plus souvent on visait directement à la pointe inférieure de la vis, après avoir fait descendre la cuvette T; ce qui se faisait facilement en enlevant le support S.

On dégage maintenant le réservoir AB avec le mercure soulevé. On le pèse, puis on le remplit entièrement de mercure que l'on fait bien bouillir pour chasser complétement l'air et l'humidité; enfin on l'entoure de glace, la pointe restant plongée dans une capsule pleine de mercure. Au bout d'une heure et demie à deux heures, quand on s'est assuré que le mercure reste parfaitement stationnaire à l'orifice de la pointe, on enlève la glace et on recueille dans une petite capsule le mercure qui sort de l'appareil par dilatation. On suspend ensuite le réservoir dans le

---

(1) Il faut bien prendre garde, quand on vise avec la lunette vers le contour supérieur du ménisque, d'être induit en erreur par des effets de réflexion à la surface courbe du mercure. Le procédé qui m'a paru le plus sûr, consiste à placer une bougie dans la direction du rayon qui vise au ménisque, et par derrière, de manière à ce que le contour du ménisque se dessine en noir sur la flamme de la bougie.

même appareil à ébullition qui a servi à dilater l'air; le mercure qui s'écoule est reçu dans la petite capsule. On note le baromètre au moment de l'ébullition. Le mercure recueilli dans la capsule est pesé, ainsi que le réservoir avec le mercure qu'il contient encore. On connaît par suite le poids du mercure à 0°, qui remplit complétement le volume du réservoir à 0°, et l'on a toutes les données nécessaires pour calculer, 1° la dilatation de l'enveloppe, 2° la dilatation de l'air contenu.

Soient H la pression barométrique au moment où l'on a fermé au chalumeau la pointe effilée du tube; T la température de l'ébullition de l'eau sous cette pression;

H' la pression barométrique au moment où l'on a bouché à la cire la pointe plongée sous le mercure;

h la hauteur du mercure soulevé;

P le poids du mercure soulevé;

P' le poids du mercure à 0° qui remplit l'appareil à 0°;

p le poids du mercure sorti par dilatation depuis la température de la glace fondante jusqu'à celle T_1 de l'eau bouillante sous la pression barométrique H_1;

Enfin 100 δ la quantité dont une capacité 1 de verre se dilate de 0° à 100°;

Et 100 α la quantité dont un volume 1 d'air sec se dilate entre les mêmes limites.

Les hauteurs H, H', *h*, sont supposées, pour plus de simplicité, avoir été ramenées par le calcul à 0°. Nous aurons pour déterminer δ l'équation

$$(P'-p)\left(1+\frac{T_1}{5550}\right)=P'(1+\delta T_1),$$

d'où

$$\delta=\frac{(P'-p)\left[1+\frac{T_1}{5550}\right]-P'}{P'T_1};$$

et pour déterminer α,

$$(P'-P)(1+\alpha T)\frac{H'-h}{H}=P'(1+\delta T),$$

d'où

$$1+\alpha T=\frac{P'(1+\delta T)H}{(P'-P)(H'-h)}.$$

En faisant mes expériences de la manière qui a été décrite, je ne tardai pas à m'apercevoir d'une cause d'erreur très-grave. En cassant la pointe du tube thermométrique sous le mercure, je reconnus que lors même que la tige plongeait de près d'un décimètre dans le mercure, il y avait toujours une petite quantité d'air aspirée qui allait se joindre à l'air du réservoir. Le mercure ne mouille pas le verre, il reste un petit espace, probablement rempli d'air, entre le tube de verre et le mercure; c'est par cette gaîne que l'air extérieur se trouve aspiré par un phénomène, analogue à celui de la trompe, pendant le mouvement ascendant du mercure. On reconnaît quelquefois ce phénomène d'aspiration par des bulles tout entières d'air qui s'élèvent dans le tube thermométrique en faisant piston.

J'ai eu beaucoup de peine d'abord à empêcher cet effet de se produire. En montant sur le tube dans la partie plongée sous le mercure, plusieurs petits disques d'une substance se laissant mouiller par le mercure, comme du laiton bien décapé, j'ai fini par empêcher l'entrée de l'air extérieur. Pour être complétement à l'abri de cette cause d'erreur, j'ai combiné ce moyen avec un autre qui consiste à verser sur le mercure, avant de casser la pointe, et après avoir saisi la pointe avec la pince, une couche d'acide sulfurique concentré. On enlève cette couche d'acide lorsque le réservoir a été amené à zéro par de la glace; on nettoie la surface du bain de mercure et l'on fait ensuite descendre la pièce *kn*.

Il est important aussi que la pince en fer, avec laquelle on détache la pointe du tube thermométrique, reste toujours à une certaine distance du trait fait à la lime sur la tige et auquel doit se faire la rupture. Autrement, si l'orifice du tube thermométrique se trouvait en contact avec la pince, on verrait encore s'élever dans le tube une petite bulle d'air qui provient de celui qui est resté adhérent à la surface de la pince.

Je réunis dans le tableau suivant les résultats obtenus dans les quatorze expériences que j'ai faites par ce procédé.

NUMÉROS des EXPÉRIENCES.	H	H′	h	P	P′	T	H_1	T_1	p	100. δ	1 + 100α
	m.	m.	m.	gr.	gr.		m.		gr.		
1	760,03	760,57	111,02	856,145	119,915	100°,00	760,60	100°,02	12,870	0,002714	1,36556
2	759,67	755,72	98,67	770,465	116,780	99°,99	753,75	99°,77	11,665	0,002576	1,36626
3	750,40	749,81	99,82	805,75	122,60	99°,64	»	»	»	0,002650	1,36659
4	744,61	744,78	100,60	800,27	120,19	99°,43	744,60	99°,43	12,050	0,002601	1,36579
5	747,99	748,79	106,35	790,69	114,31	99°,55	748,20	99°,56	11,931	0,002592	1,36625
6	751,48	752,68	102,32	913,48	137,74	99°,68	»	»	»	0,002680	1,36549
7	763,27	763,27	97,45	855,24	136,318	100°,13	763,30	100°,13	13,015	0,002544	1,36673
8	765,34	765,00	102,50	854,86	130,60	100°,20	765,30	100°,20	13,025	0,002537	1,36634
9	764,14	763,92	102,87	805,14	122,79	100°,16	764,10	100°,16	12,225	0,002583	1,36689
10	763,31	763,62	102,17	854,79	131,10	100°,13	763,51	100°,14	13,005	0,002548	1,36610
11	754,55	752,34	105,80	790,49	113,364	99°,80	754,50	99°,80	11,942	0,002607	1,36671
12	750,29	750,57	68,48	853,82	163,794	99°,64	»	»	»	0,002570	1,36591
13	751,94	751,72	74,91	769,452	141,710	90°,70	750,86	99°,66	11,633	0,002576	1,36641
14	764,62	764,50	122,31	853,447	108,417	100°,18	768,63	100°,32	13,008	0,002551	1,36673

Moyenne = $\frac{19,12776}{14}$ = 1,36623

Extrêmes............ { 1,36689 ; 1,36549 }

Plus grande différence............. 0,00140

La moyenne fournie par ces quatorze expériences est 1,36623. La différence entre les deux nombres extrêmes.............................. 1,36689

et... 1,36549

est... 0,00140

c'est-à-dire qu'elle s'élève au plus à $\frac{1}{1000}$ de la quantité qu'il s'agit de mesurer.

Les nombres fournis par ces quatorze expériences sont tous plus forts que la moyenne 1,3646 que Rudberg a obtenue dans les expériences faites par un procédé tout semblable. Je crois que cette différence peut tenir à ce que dans les expériences de Rudberg le phénomène d'aspiration de l'air extérieur a eu lieu; il me paraît bien difficile que dans sa manière d'opérer, cette cause d'erreur ne se soit pas présentée : il est évident d'ailleurs qu'elle a échappé à son attention, par cela seul qu'il n'en a pas parlé.

Les erreurs produites par cette aspiration sont d'autant plus sensibles que l'on opère sur un volume d'air plus petit.

Je ne suis pas parvenu tout de suite à éviter cette aspiration : je suis persuadé que dans mes premières expériences elle a encore exercé une influence sensible, et qu'elle a rendu quelques-uns de mes nombres trop faibles. Ce qui me confirme dans cette opinion, c'est que, à partir du moment où l'aspiration est devenue impossible, je n'ai plus obtenu de nombre plus faible que 1,3658.

Deuxième série d'expériences.

Les expériences de cette deuxième série ont été faites par une méthode peu différente de celle suivie dans la série précédente; mais l'appareil était disposé de telle manière, que le volume de l'air soumis à l'expérience restait sensiblement le même à la température de la glace fondante et

à celle de l'eau bouillante, de sorte que tout l'effet de la dilatation par la chaleur se trouvait transformé en une variation de force élastique.

Un ballon de verre de 350 à 400 centimètres cubes de capacité est soudé à un tube thermométrique de 38 centimètres environ de long; sur ce tube thermométrique se trouve soudé, à une distance de 11 centimètres de la boule, un bout de tube très-régulier de 50^{mm} environ de long et d'un diamètre assez grand pour ne plus présenter qu'une action capillaire très-faible. Le tube thermométrique est étiré à son autre extrémité en pointe et recourbé à angle droit.

La première opération à faire consiste à jauger exactement cet appareil et à déterminer son coefficient de dilatation. Pour cela il faut le remplir complétement de mercure à la température de 0°. C'est une opération délicate, comme tous les physiciens le comprendront, car il ne s'agit de rien autre chose que de construire un thermomètre dont le réservoir renferme environ 5 kilogrammes de mercure.

Pour introduire le mercure on met la boule en communication, au moyen d'un caoutchouc D, *fig.* 7, *Pl. II*, avec un tube recourbé DE fixé à un support; on verse le mercure dans ce tube DE. Si le calibre du tube thermométrique n'est pas très-fin, la boule se remplit facilement aux trois quarts, sans que l'on ait besoin d'aspirer par le tube E; mais pour achever de la remplir, on est obligé d'aspirer un certain nombre de fois par le tube E. Le mieux est de mettre ce tube en communication avec la petite pompe de la *fig.* 4, *Pl. I*. On achève ainsi de remplir la boule en très-peu de temps.

Il faut maintenant faire bouillir le mercure : pour cela on dispose la boule A sur une grille concave GG′ placée sur un petit fourneau F, *fig.* 8, le tube thermométrique ayant une inclinaison d'environ 45°, et sa pointe recourbée CD étant plongée dans une capsule remplie de mercure bien pur. On place d'abord quelques charbons dans le fourneau, au-dessous de la grille, puis on en ajoute successivement sur

la grille elle-même et sur la boule, et l'on finît par recouvrir celle-ci entièrement de charbons incandescents. Quand le mercure de la boule approche de la température de l'ébullition, on chauffe avec une lampe à alcool le mercure renfermé dans la capsule D, et avec une seconde lampe à alcool on chauffe avec précaution, dans toute sa longueur, le tube thermométrique. Aussitôt que le mercure commence à bouillir dans la boule, il faut surveiller l'opération avec le plus grand soin; car si cette ébullition devenait trop vive, s'il sortait de la boule un trop grand volume de mercure liquide déplacé par la vapeur mercurielle, il serait presque impossible d'éviter que l'appareil ne vînt à se briser au moment où l'ébullition ayant cessé, le mercure rentre dans la boule; il se produit alors des secousses très-vives, des chocs en arrière qui, ordinairement, font voler au loin la partie recourbée CD du tube thermométrique.

Ainsi, aussitôt que l'on voit le mercure bouillir dans le ballon, il faut s'empresser de retirer une partie des charbons et de rendre l'opération aussi régulière que possible. On enlève les charbons entièrement quand on juge que l'humidité a été complétement chassée, ou même lorsque le volume de vapeur mercurielle est devenu un peu considérable. Le mercure rentre alors dans l'appareil, et comme il a été préalablement chauffé dans la capsule, il ne fait pas casser le tube thermométrique, ce qui aurait infailliblement lieu sans cela. On reconnaît, lorsque la boule est de nouveau remplie, s'il ne reste plus de trace d'humidité; dans le cas où il en resterait encore, il faudrait recommencer l'ébullition. En général, il vaut mieux faire bouillir à plusieurs reprises que de prolonger l'ébullition trop longtemps, on évite ainsi plus facilement la rupture de l'appareil.

Quand le ballon est entièrement rempli de mercure, on le laisse refroidir à la température de l'air, puis on l'enveloppe d'une couche épaisse de glace pilée. Il faut plusieurs heures pour que la masse de mercure parvienne tout en-

Cet appareil était engagé, au moyen d'un bouchon E, dans le couvercle KK′ d'un vase en fer-blanc V, dans lequel on faisait bouillir de l'eau. La vapeur qui se forme dans la partie inférieure du vase est obligée de passer par l'espace annulaire LL′, qui a pour but d'empêcher le refroidissement par le contact de l'air extérieur, avant de s'échapper par le tuyau latéral M. En N se trouve une petite tubulure, et sur la paroi intérieure, et immédiatement en face, une petite ouverture circulaire O. On engage au moyen d'un bouchon dans la tubulure, un tube de verre recourbé F qui sert de manomètre, et dont une des extrémités ouvertes passe par le trou O, et se trouve ainsi en communication immédiate avec l'intérieur du vase V. L'autre extrémité communique avec l'air. La colonne d'eau renfermée dans les deux branches verticales montre, par ses différences de niveau, si la pression est la même à l'intérieur et à l'extérieur. Le réservoir AB et le tube thermométrique qui le surmonte, se trouvent ainsi complétement plongés dans la vapeur de l'eau bouillante.

Lorsque l'eau est en pleine ébullition, on adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, la pointe du tube thermométrique à un appareil de dessiccation. Cet appareil se compose des tubes recourbés G, G′, ayant chacun 1 mètre environ de longueur et 20^{mm} de diamètre. Ces tubes sont remplis de pierre ponce concassée et imbibée d'acide sulfurique concentré; ils sont réunis entre eux par des tubes de caoutchouc, et communiquent avec une petite pompe à main P. Au moyen de cette pompe on fait vingt-cinq ou trente fois le vide dans l'appareil, et on laisse chaque fois rentrer l'air très-lentement en ouvrant convenablement les robinets. On laisse à la dernière fois les robinets complétement ouverts, de sorte que l'air du réservoir est en communication libre avec l'atmosphère.

On laisse dans cet état l'appareil pendant une demi-heure à une heure, puis on détache l'appareil de dessiccation.

Comme on pouvait craindre que, la pierre ponce venant par hasard à se tasser quelque part dans les tubes GG′, l'acide interposé ne formât un obstacle continu à l'entrée de l'air, et que par suite celui-ci n'eût besoin d'un excès de pression pour passer dans le réservoir, j'ai toujours eu soin de défaire d'abord le tube de caoutchouc *a*; il est évident que de cette manière, lors même que l'air du récipient se trouverait à une pression un peu plus faible que celle de l'air extérieur, ce serait encore de l'air desséché, celui compris entre *a* et D, qui pénétrerait dans le réservoir et établirait l'équilibre. Dans mes expériences cette précaution était superflue, parce que la ponce était seulement imbibée d'acide sulfurique. On détachait ensuite le caoutchouc D et on laissait pendant quelques minutes l'appareil en communication immédiate avec l'atmosphère; enfin on fermait au chalumeau la pointe effilée du tube thermométrique, et l'on notait en même temps la hauteur du baromètre. On avait ainsi le réservoir AB rempli d'air sec à la température de la vapeur, et sous la pression de l'atmosphère.

Le réservoir AB retiré de la chaudière était maintenant fixé sur le support représenté en perspective *fig.* 5. Ce support se compose d'un plateau circulaire EE′, portant à son centre une tubulure O et soutenu par les trois pieds verticaux P, P′, P″, réunis pour plus de stabilité à leur partie inférieure par un cercle de métal QQ′. Trois tiges de métal inclinées sont disposées symétriquement autour de la tubulure O; elles sont surmontées de petites boules à vis. Le réservoir d'air AB vient se poser sur ces boules, et la tige thermométrique est fixée dans la tubulure au moyen d'un bouchon. On lui donne une fixité plus grande au moyen de la vis V engagée dans la traverse mobile MN.

Sur un des pieds verticaux P′ se trouve montée une traverse *mn*, qui porte une pièce mobile représentée plus en grand par la *fig.* 6. Elle se compose d'une petite cuil-

On a maintenant tous les éléments nécessaires pour calculer la dilatation de l'air. En conservant, pour désigner les choses semblables, les mêmes lettres que dans le premier procédé, et désignant de plus par c la dépression capillaire dans la capacité B, on a évidemment la relation

$$(1+\delta T)\,H=\left(1-\frac{P}{P'}\right)[H'-(h+c)](1+\alpha T)\,;$$

d'où

$$1+\alpha T=\frac{(1+\delta T)\,H}{[H'-(h+c)]\left(1-\frac{P}{P'}\right)}.$$

Nous supposons toujours que toutes les colonnes de mercure ont été ramenées à 0° par le calcul.

Trois ballons différents *A*, *B*, *C* ont été employés pour ces expériences, on les a soudés successivement à des tubes thermométriques de calibres variables.

Je distinguerai autant de séries d'expériences que d'appareils différents.

I. Les données de cet appareil sont les suivantes:

$$P = 4330^{\text{gr.}},0,$$
$$c = 1^{\text{mm}},10.$$

On n'a pu déterminer le coefficient de dilatation du verre, parce que l'appareil s'est brisé pendant l'ébullition du mercure. On a admis pour la seule expérience qui avait été faite avec le ballon *A*, $100.\,\delta = 0{,}002306$, tel qu'il a été donné par les expériences sur le ballon *B*.

L'expérience pour la dilatation de l'air avait donné

	H	H'	$h+c$	P'	T	$1+100\,\alpha$
	mm.	mm.	mm.	gr.		
1	739,61	739,86	194,38	14,233	99°,[illegible]3	1,36629

II. Cet appareil était formé par le ballon *B*; on avait :

$$P = 4274^{gr},34,$$
$$p = 65,708,$$
$$c = 1^{mm},10,$$
$$H_1 = 749,37, \quad \text{d'où} \quad T_1 = 99^\circ,60.$$

On déduit de là $100\delta = 0,002306$.

	H	H'	$h+c$	P'	T	$1+100\alpha$
	mm.	mm.	mm.	gr.		
2	739,24	739,21	193,58	17,735	99°,22	1,36645
3	758,64	758,53	199,51	17,335	99°,95	1,36593

III. Appareil construit avec le ballon *B*, mais en prenant pour la capacité B sur le tube thermométrique, un tube de plus grand diamètre.

On a trouvé pour cet appareil

$$P = 4306^{gr},86,$$
$$p = 66,68,$$
$$c = 0^{mm},22,$$
$$H_1 = 769,04, \quad \text{d'où} \quad T_1 = 100^\circ,34;$$

on déduit de là

$$100\delta = 0,002302.$$

Avec cet appareil j'ai obtenu les nombres suivants :

	H	H'	$h+c$	P'	T	$1+100\alpha$
	mm.	mm.	mm.	gr.		
4	764,70	764,31	198,78	36,095	100°,18	1,36610
5	767,24	767,19	199,98	34,825	100°,27	1,36585
6	768,10	767,40	199,62	34,845	100°,30	1,36590
7	770,57	770,70	200,86	34,490	100°,40	1,36615
8	771,07	770,26	199,53	41,780	100°,41	1,36691

IV. Appareil construit avec le ballon C.

$$P = 4878^{gr},60,$$
$$p = 74,795,$$
$$c = 0^{mm},54,$$
$$H_1 = 749,32, \qquad \text{d'où } T_1 = 99^{\circ},60.$$

On déduit de là $100\delta = 0,002349$.

	H	H′	$h+c$	P′	T	$1+100\alpha$
	mm.	mm.	mm.	gr.		
9	748,13	745,89	193,04	32,42	99°,56	1,36708
10	754,10	751,51	194,73	30,64	99°,78	1,36695
11	740,14	744,53	196,86	32,305	99°,26	1,36633
12	746,91	748,13	196,23	31,355	99°,51	1,36708
13	747,54	747,28	194,69	31,486	99°,53	1,36650

V. Appareil construit avec la boule C, mais en prenant pour la capacité B un tube d'un plus grand diamètre, et pour tube thermométrique un tube plus capillaire.

On avait pour cet appareil :

$$P = 4923^{gr},60,$$
$$c = 0^{mm},22;$$

on a admis $100\delta = 0,002349$.

	H	H′	$h+c$	P′	T	$1+100\alpha$
	mm.	mm.	mm.	gr.		
14	746,69	747,16	191,98	58,55	99°,50	1,36615
15	751,97	750,18	191,50	56,69	99°,70	1,36594
16	746,49	746,19	191,76	54,865	99°,50	1,36660
17	752,50	751,45	192,17	61,30	99°,72	1,36666

VI. Appareil formé avec le précédent, en remplaçant seulement le tube thermométrique inférieur par un autre d'un calibre plus grand.

Les éléments de cet appareil sont les suivants

$$P = 4926^{gr},4,$$
$$c = 0^{mm},22;$$

on a admis $100\,\delta = 0,002349$.

Cet appareil n'a servi qu'à une seule expérience sur l'air atmosphérique, il était destiné à des expériences sur d'autres gaz.

	H	H'	$h+c$	P'	T	$1+100\alpha$
	mm.	mm.	mm.	gr.		
18	758,24	758,78	195,68	58,31	99°,93	1,36614.

Réunissons maintenant tous les nombres obtenus dans cette série d'expériences

1,36629	1,36695
1,36645	1,36633
1,36593	1,36708
1,36610	1,36650
1,36585	1,36615
1,36590	1,36594
1,36615	1,36660
1,36591	1,36666
1,36708	1,36614

La moyenne de toutes ces expériences est

1,36633.

Elle ne diffère pas sensiblement de celle obtenue dans la première série.

Troisième série d'expériences.

Cette troisième série d'expériences a été exécutée au moyen d'un appareil imité de celui décrit par Rudberg dans son second Mémoire et qui est représenté *fig.* 3, *Pl. I.*

L'appareil que j'ai fait construire est représenté par les *fig.* 10, 11, 12, *Pl. II.*

Un réservoir cylindrique en verre AB de 35 millimètres de diamètre et de 170^{mm} de long est soudé à un tube thermométrique deux fois recourbé BCDE. Ce tube porte à son extrémité un tube plus large EE qui est engagé dans une petite cuve à mercure MM'.

Cette cuve se compose d'un cylindre en cristal, dont les deux bases sont fortement serrées contre les deux montures en fonte M, M', au moyen des tiges à vis t, t', t''. La monture supérieure porte deux tubulures T, T' munies d'un pas de vis extérieur. Ces tubulures sont fermées par deux écrous en cuivre, percés d'un trou à leur centre, pour laisser passer les tubes. La monture inférieure porte un écrou dans lequel s'engage une grosse tige à vis KL faisant mouvoir un piston P en fonte dans l'intérieur du cylindre en verre. Ce piston porte une garniture de lin graissée avec du suif: dans son centre se trouve une petite boîte à étoupe, traversée par une tige en fer ff', de 8 millimètres de diamètre, qui se meut à vis dans l'intérieur de la grosse tige KL et se termine au dehors par le bouton f.

La petite cuve est fixée, au moyen de vis, sur le montant vertical en fonte NN', mais de manière à ce que l'on puisse la faire glisser le long des rainures r, r' ; ce qui est commode pour pouvoir ajuster les tubes. Cette cuve est d'ailleurs remplie entièrement de mercure bien sec.

On commence par déterminer la capacité du réservoir cylindrique AB et son coefficient de dilatation par une expérience préliminaire. On détermine de même la capacité du tube thermométrique depuis C jusqu'en E, ainsi que celle de la petite portion du tube plus large Eα, jusqu'à un trait très-fin marqué en α sur ce tube. On dessèche ensuite complétement le réservoir et on le remplit d'air sec : pour cela on met la pointe effilée du tube en communication avec l'appareil à dessiccation *fig.* 4, et l'on chauffe toute la longueur du réservoir et du tube avec quelques charbons. On fait un grand nombre de fois le vide et on laisse chaque fois

rentrer l'air. Après quoi on enlève les charbons, la communication étant libre avec l'air atmosphérique. Quand le réservoir est refroidi, on le met dans de l'eau très-froide ou même dans de la glace; enfin, au bout de quelque temps, on ferme au chalumeau la pointe du tube.

Le montant en fonte NN′ porte une potence en fonte FF′ F″ fixée avec des vis dans des rainures pratiquées sur le montant NN′; elle peut ainsi être placée à des hauteurs variables. A cette potence est fixé, d'une manière invariable, le couvercle en cuivre GG′ d'une cornue du même métal GHH′G′. Le couvercle porte deux tubulures I, I′ : dans l'une on adapte, au moyen d'un bouchon, le réservoir à air AB; dans l'autre on fixe un thermomètre à poids A′B′, à mercure, ayant exactement la même forme, les mêmes dimensions que le réservoir à air. Les deux tubes portent sur une petite traverse AA′ adaptée à la tige JJ′.

On engage le tube EF par la tubulure T, et pour l'y fixer hermétiquement on l'enroule avec un bout de lin lubréfié avec du suif, que l'on serre ensuite au moyen de l'écrou E dans la cavité annulaire pratiquée dans la tubulure. On obtient ainsi une fermeture hermétique qui résiste aux plus fortes pressions. On casse maintenant la pointe du tube EF au moyen d'une tige de fer que l'on introduit par la seconde tubulure T′, et l'on fixe dans cette seconde tubulure, exactement de la même manière, un tube barométrique OO′ parfaitement cylindrique dans toute sa hauteur, et exactement du même diamètre que le bout de tube EF qui en était avant le prolongement. On s'est assuré d'ailleurs, par une expérience directe, qu'il n'y avait aucune différence entre les dépressions capillaires dans les deux tubes.

Pour faire l'expérience, on entoure les deux réservoirs AB, A′B′ de glace fondante que l'on place dans un petit sac attaché au couvercle en cuivre GG′. En tournant la tige KL on fait monter le piston jusqu'à ce que le mercure s'arrête en α dans le tube EF; on achève l'ajustement parfait au

moyen de la petite tige ff'. On prend maintenant la mesure de la différence de niveau avec le kathétomètre, et l'on note en même temps la pression barométrique.

On enlève alors la glace et le sac qui la renferme, on attache la cornue GHH'G', au moyen de vis, à son couvercle GG', et l'on porte à l'ébullition l'eau qu'elle renferme. En faisant monter le piston on force le mercure de se maintenir au niveau α dans le tube EF. Quand on est sûr que l'air a pris la température de la vapeur, on ajuste exactement le niveau du mercure en α au moyen des tiges KL et ff', et l'on prend avec le kathétomètre la différence de niveau des deux colonnes de mercure, ainsi que la hauteur du baromètre.

J'ai fait d'abord quelques expériences en prenant, comme Rudberg, le point α sur la tige étroite; mais j'ai reconnu qu'il était bien difficile d'obtenir de cette manière des résultats précis. Ainsi, bien que le tube eût plus de 1^{mm} de diamètre dans une expérience, la marche du mercure était très-inégale dans ce tube, à cause de la variation de l'action capillaire. On faisait quelquefois monter la colonne en OO' de plus de 1^{mm}, sans que le mercure en α se déplaçât d'une manière sensible; de même, en faisant descendre le piston, la colonne avait souvent baissé de plusieurs millimètres dans le tube OO' que le ménisque s'était seulement aplati en α; on ne détruisait pas entièrement cette inertie par des secousses, même assez violentes, que l'on donnait à l'appareil.

Il fallut de toute nécessité prendre le point α sur le tube plus large EF. Comme ce tube avait exactement le même diamètre que le tube barométrique, il n'y avait pas de correction pour la capillarité à introduire; mais il fallait tenir compte du petit volume d'air qui n'était pas chauffé.

Soient P le poids de mercure à 0° remplissant le réservoir AB jusqu'en C lorsqu'il est à 0°;

p le poids du mercure qui sort à la température de l'ébullition de l'eau sous la pression H', ou à la température T_1;

p' le poids du mercure qui remplit le tube thermométrique CDE et la partie Eα du tube plus large EF;

H la pression barométrique au moment où l'on a fait l'observation, les réservoirs étant maintenus à 0° par de la glace fondante;

h la différence de niveau des deux colonnes de mercure;

t la température de l'air ambiant.

Désignons de même par

H' la pression barométrique au moment où les réservoirs sont chauffés par l'eau bouillante;

T' la température correspondante de la vapeur;

h' la différence de niveau des deux colonnes;

t' la température de l'air.

Nous aurons évidemment la relation

$$\left[P+p'\frac{1}{1+\alpha t}\right](H+h)=\left\{P(1+\delta T)\frac{1}{1+\alpha T}+p'\frac{1}{1+\alpha t'}\right\}(H'+h'),$$

d'où

$$1+\alpha T=\frac{(1+\delta T)(H'+h')}{(H+h)-\frac{p'}{P}\frac{1}{1+\alpha t}[H'+h'-H-h]};$$

car, à cause de la petitesse de $\frac{p'}{P}$, on peut toujours supposer $t=t'$.

Je distinguerai encore ici autant de séries d'expériences que d'appareils particuliers.

I. Une expérience faite pour déterminer la capacité du réservoir à air, et son coefficient de dilatation, a donné

$$P = 1975^{gr},862,$$
$$p = 29,852,$$
$$H_1 = 745^{mm},51,$$
$$T_1 = 99°,46,$$

d'où

$$100.\,\delta = 0{,}002555.$$

Par un jaugeage, on a trouvé pour le poids du mercure remplissant le tube thermométrique et la petite portion du tube plus large jusqu'au trait de repère,

$$p' = 9^{gr},740,$$

d'où

$$\frac{p'}{P} = 0{,}00493.$$

Le tube étant chauffé à l'eau bouillante, on a eu dans deux observations faites à une demi-heure d'intervalle,

H'	751,01	751,01
h'	296,70	296,70
t'	8°,6	8°,8
T	99°,66	99°,66

d'où

$$H' + h' = 1047{,}71 \;\ldots\ldots\; 1047{,}71.$$

Le réservoir étant dans la glace fondante, on a eu

H	749,98	749,88	749,78
h	20,53	20,59	20,63
t	8°,5	8°,5	8°,5
$H + h$	770,51	770,47	770,41

Nous adopterons pour moyenne

$$H + h = 770{,}47.$$

En combinant cette moyenne avec les deux expériences à l'eau bouillante, nous avons

1,36688, 1,36688.

Une seconde série d'expériences faites avec cet appareil a donné :

Les tubes étant dans la glace fondante,

H...........	746,16	746,26	746,39	746,61	746,66
h...........	24,53	24,41	24,21	24,11	24,09
t............	8°,3	8°,3	8°,3	8°,3	8°,3
H + h.......	770,69	770,67	770,60	770,72	770,75

Moyenne de $H + h = 770,69$.

Dans l'eau bouillante on a eu :

H'............	740,79	741,01	741,14	743,20	743,26
h'............	305,58	305,62	305,36	303,72	303,64
t'.............	9°,00	9°,00	9°,00	9°,00	9°,00
T............	99°,28	99°,29	99°,29	99°,37	99°,37
H' + h'........	1046,37	1046,63	1046,50	1046,92	1046,90

En combinant chacune des valeurs de $H' + h'$ avec la moyenne 770,69 des expériences dans la glace fondante, on a

1,36612
1,36643
1,36626
1,36651
1,36649

$$\text{Moyenne} = \frac{6,83181}{5} = 1,36636$$

II. Dans un second appareil construit avec un réservoir pris sur le même bout de tube que le premier, on a eu

$$P = 1817^{gr},50;$$

on a admis $100\,\delta = 0,002555$,

$$p' = 8^{gr},50,$$

$$\frac{p'}{P} = 0,00468.$$

Dans la glace fondante on a eu :

H............	752,60	752,60	752,65	752,57	752,40	752,25
h............	19,58	19,58	19,76	19,66	19,74	20,24
t.............	11°,0	11°,0	11°,0	11,00	11°,0	11°,0
H + h........	772,18	772,18	772,41	772,23	772,14	772,49

Moyenne de $H + h = 772,29$.

Dans l'eau bouillante on a eu :

H'...............	751,15	751,13	751,13	751,08	751,05
h'...............	299,16	299,66	299,66	299,76	299,86
t'...............	13°,7				
$H'+h'$...........	1050,31	1050,79	1050,79	1050,84	1050,91
T...............	99°,67				

Les cinq valeurs de $H'+h'$, combinées avec la moyenne de $H+h$, donnent

$$\begin{array}{r} 1,36672 \\ 1,36714 \\ 1,36714 \\ 1,36730 \\ 1,36747 \\ \hline \end{array}$$

$$\text{Moyenne} = \frac{6,83577}{5} = 1,36715$$

Ainsi les trois séries d'expériences faites par cette méthode ont donné les moyennes suivantes :

$$\begin{array}{r} 1,36688 \\ 1,36636 \\ 1,36715 \\ \hline \end{array}$$

$$\text{Moyenne générale} = \frac{4,10039}{3} = 1,36679$$

Cette moyenne diffère peu de celle trouvée dans les deux premières séries.

Je ne pense pas que ce procédé donne la même exactitude que les autres procédés que j'ai employés. Les tubes, dans lesquels on mesurait les colonnes de mercure, n'avaient pas un diamètre assez grand pour que la capillarité fût insensible; la dépression capillaire s'élevait dans ces tubes à 1^{mm} environ. Cette dépression capillaire n'entre pas théoriquement dans le calcul du phénomène, et si elle restait toujours la même, elle n'exercerait aucune influence. Mais on s'assure facilement que cette action doit varier dans des li-

mites assez étendues, en mesurant de temps en temps les hauteurs des flèches des ménisques; on reconnaît ainsi que ces hauteurs varient quelquefois du simple au double dans la même expérience. Voici en effet une série de mesures des hauteurs correspondantes des deux ménisques :

Tube EF.	Tube OO'.
mm.	mm.
1,08	1,14
0,72	1,64
1,00	1,64
1,10	1,32
1,38	1,36
0,96	1,20
0,80	1,18

Il est impossible que des variations aussi considérables dans les flèches des ménisques n'entraînent pas des changements très-sensibles dans les dépressions capillaires.

Rudberg a trouvé, avec son appareil, des nombres plus faibles que les miens. Il est difficile d'assigner d'une manière certaine les causes de ces différences. J'ai déjà dit plus haut que je n'avais jamais obtenu de bons résultats en prenant le point de repère α sur la partie capillaire ED du tube; mais je crois que l'on peut indiquer encore une autre cause qui a fait trouver à Rudberg des nombres trop faibles. Ce physicien a toujours négligé, dans ses calculs, le petit volume d'air non chauffé qui se trouve dans la portion $B\alpha$ de son tube thermométrique. Ce volume était très-petit, mais il est peu probable cependant qu'il fût entièrement négligeable. Malheureusement Rudberg n'a pas donné dans son Mémoire les dimensions des diverses parties de son appareil; de sorte qu'il est impossible de déterminer maintenant la correction que cette circonstance introduit dans ses calculs.

Quatrième série d'expériences.

Cette série d'expériences a été faite au moyen d'un appareil qui remplit le même but que celui de la série précédente, sans présenter les mêmes inconvénients. Il consiste en un gros ballon A (*Pl. II, fig.* 13 et 14) de 800 à 1000 centimètres cubes de capacité, auquel est soudé un tube thermométrique de 20 centimètres de long environ. Ce ballon sert de réservoir d'air, et doit être porté successivement à 0° et à 100°; il est mis en communication avec un tube en siphon plein de mercure, qui sert à mesurer la force élastique de l'air.

Un tube JI de 16 à 17^{mm} de diamètre intérieur, parfaitement cylindrique, est mastiqué dans une pièce en fer IH à robinet K. Cette pièce porte une tubulure latérale H, dans laquelle on a mastiqué un second tube HGFE de même diamètre que le premier sur la longueur FG. Ce tube se termine en haut par un tube capillaire recourbé FED, qui a été pris sur le même tube thermométrique que le tube BC soudé au ballon. Le tube BC entre à frottement dans un petit tube en cuivre à trois branches *mno*, dans lequel il est mastiqué solidement. Dans la seconde branche *o* on a mastiqué un petit bout de tube capillaire *op*, qui a été effilé à son extrémité *p*.

Le système des deux tubes IJ et EH est fixé sur une planche, qui est elle-même attachée solidement, et dans une position parfaitement verticale, sur un montant en fonte LL'.

Le ballon A est assujetti d'une manière fixe dans un vase en fer-blanc MN, dans lequel on peut faire bouillir de l'eau ou entourer le ballon de glace. Ce vase pose sur un trépied en fer PQQ'P'. Un fourneau O, placé sur un support S, peut être placé sous le vase MN, et retiré à volonté.

Voici maintenant comment on dispose l'expérience. On met l'extrémité ouverte du tube *op* en communication avec

l'appareil à dessiccation (*fig.* 4); et pour fermer la branche n du tube en cuivre, on y engage, au moyen d'un tube de caoutchouc, un bout de tube complétement fermé. On porte l'eau du vase MN à l'ébullition, et l'on fait un grand nombre de fois le vide dans le ballon A, en laissant rentrer chaque fois l'air très-lentement.

Le tube HGFED a été desséché de la même manière à chaud avant d'être mastiqué dans la tubulure H, et l'on a versé immédiatement dans le tube JI du mercure bien sec, de manière à remplir complétement le tube HGF jusqu'à son orifice D. De cette manière, l'humidité ne pouvait pas pénétrer dans ce tube. On avait même soin de tenir l'extrémité du tube D recouverte avec un peu de caoutchouc.

La boule A étant remplie d'air bien sec, on enlevait le bout de tube bouché qui était engagé pendant la dessiccation dans la tubulure n, et l'on engageait dans cette tubulure, au moyen d'un caoutchouc, le tube capillaire DE; ce tube entrait exactement dans la tubulure en cuivre, et venait se placer bout à bout sur le tube BC, de sorte que dans le petit tube en cuivre à trois branches mno, il n'y avait de vides que les calibres des tubes thermométriques qui s'y trouvaient engagés. D'autres fois on fixait le tube DE dans la tubulure au moyen de mastic.

On ouvre le robinet K; le mercure qui s'écoule est remplacé dans le tube EFG par de l'air qui a traversé l'appareil de dessiccation. On fait couler du mercure jusqu'à ce que le niveau affleure dans le tube FG à un trait α marqué sur ce tube. Le mercure est d'ailleurs de niveau dans les deux tubes, puisque des deux côtés il communique librement avec l'air.

On détache maintenant l'appareil à dessiccation, et l'on ferme à la lampe la pointe p du tube op. On note en même temps la hauteur H du baromètre.

On enlève le fourneau qui maintenait en ébullition l'eau du vase en fer-blanc. Pour que le ballon A se refroidisse plus promptement, on fait écouler l'eau chaude en ouvrant

le robinet R; on enlève le couvercle *abcdefgh*, et l'on verse plusieurs fois de l'eau froide dans le vase pour refroidir ses parois. Enfin, on entoure le ballon A complétement de glace pilée, que l'on maintient au moyen d'une toile attachée sur le rebord *cd* du vase.

L'air se contractant par le refroidissement, le mercure monte dans le tube GF; mais on le maintient au même niveau α, en faisant couler du mercure par le robinet K.

Lorsqu'on est sûr que l'air du ballon A a pris la température de la glace fondante, on note le baromètre H', et l'on mesure au moyen du kathétomètre la différence de niveau $\alpha\beta = h'$. On a ainsi déjà toutes les données nécessaires pour déterminer la dilatation de l'air; mais on peut obtenir une seconde détermination de la manière suivante :

On engage la pointe fermée p de nouveau dans l'appareil à dessiccation, on fait plusieurs fois de suite le vide dans cet appareil pour être sûr qu'il est rempli d'air bien sec, puis on casse la pointe p. Le mercure descend alors dans le tube FG, mais on le maintient en α en versant du mercure par le tube JI.

Au bout d'un certain temps on ferme de nouveau au chalumeau la pointe p et l'on note la hauteur H'' du baromètre. On enlève maintenant la glace; on replace le couvercle *abcd* du vase en fer-blanc, et l'on porte de nouveau à l'ébullition l'eau placée dans ce vase. En versant du mercure dans le tube IJ, on maintient le niveau en α dans le tube FG. Quand le ballon a séjourné pendant environ une heure dans l'eau bouillante, on note le baromètre H''', et l'on mesure la différence de niveau $\alpha\gamma = h'''$ du mercure dans les deux colonnes.

Dans le calcul de l'expérience il est nécessaire de tenir compte du petit volume d'air qui reste constamment à la température ambiante. Pour cela il faut connaître le rapport de ce volume à la capacité du ballon A. Cette dernière

capacité V avait été déterminée par un jaugeage à l'eau distillée, et le volume v de l'air renfermé dans les tubes thermométriques BC, DEF, op, ainsi que dans la partie Fα du tube plus large, a été mesuré par un jaugeage au mercure. On a eu ainsi :

Poids du mercure remplissant V = 9889^{gr},9
dito .... *dito* .... v = 26,85

d'où

$$\frac{v}{V} = 0{,}002715.$$

Je n'ai pas pu déterminer directement le coefficient de dilatation de la boule A ; il aurait fallu pour cela faire bouillir, dans un ballon de verre terminé par un tube thermométrique, une masse de 9 à 10 kilogrammes de mercure, ce qui m'a paru une opération à peu près impraticable. J'ai admis pour ce coefficient le nombre 0,00233, qui est la moyenne entre les nombres obtenus sur les deux ballons employés dans ma deuxième série d'expériences. Ces ballons provenaient de la même fabrique, et étaient de la même espèce de verre.

Les températures t, t', t'', t''' du petit volume d'air v étaient données par le petit thermomètre T'; celle des colonnes de mercure par le thermomètre T, dont le réservoir cylindrique avait le même diamètre que les tubes IJ et FG.

La formule qui convient à la première période de l'expérience est la suivante :

$$1 + \alpha T = \frac{(1 + \delta T)\, H}{H' - h' - \frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}[H - H' + h']};$$

celle qui convient à la seconde période est

$$1 + \alpha T''' = \frac{(1 + \delta T''')\,(H''' + h''')}{H'' - \frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t'''}[H''' + h''' - H'']}.$$

On a supposé dans ces formules

$$t = t' \quad \text{et}\ t'' = t'''.$$

Voici maintenant les nombres obtenus par ce procédé :

Première période.

	H	T	t	H′	h′	t′	1+100α
1	747,83	99°,55	14°,0	747,43	197,49	14°,0	1,36592
2	742,27	99°,34	13°,9	744,25	198,56	13°,5	1,36710
3	747,97	99°,55	13°,0	748,52	198,76	12°,5	1,36662
					Moyenne.........		1,36655

Deuxième période.

	H″	t″	H‴	T‴	h‴	t‴	1+100α
1	747,30	14°,2	746,45	99°,50	270,28	15°,1	1,36682
2	744,59	13°,1	745,27	99°,45	267,59	15°,6	1,36674
3	748,72	12°,9	749,19	99°,59	269,59	13°,9	1,36580
					Moyenne..........		1,36645

Ainsi, la moyenne des six déterminations est 1,3665.

Dans le quatrième procédé on détermine la dilatation de l'air sous des pressions très-différentes : en effet, dans la première période de chaque expérience, l'air ne se trouve que sous la pression de 0^m,550 environ quand il est à 0°, et sous la pression atmosphérique 0^m,760, quand il est chauffé à 100°. Dans la seconde période, l'air à 0° est sous la pression atmosphérique 0^m, 760, et l'air chauffé à 100° est sous la pression de 1^m, 040 environ. Comme les expériences ne montrent aucune différence dans les nombres obtenus dans ces deux périodes, il en faut conclure, qu'entre ces limites de pression, l'air sec présente un coefficient de dilatation sensiblement constant.

Il est très-facile de disposer l'appareil de manière à ce

qu'il puisse servir à étudier les dilatations de l'air sous des pressions plus grandes; il suffit, en effet, pour cela de donner au tube EFGH une capacité considérable à partir d'un certain point δ jusqu'en H, *fig.* 15, de fermer la pointe p au moment où la boule ainsi que le tube EH jusqu'en H sont remplis d'air sec, puis verser du mercure dans le tube IJ jusqu'à ce que le niveau du mercure affleure en α dans le tube EG, la boule étant enveloppée de glace fondante; le mercure s'élève alors dans le tube IJ d'une certaine quantité h, de sorte que le volume du gaz se trouve alors à 0° sous la pression $H+h$. Le ballon étant porté à 100°, il faut, pour maintenir le niveau du mercure en α dans le tube FG, verser une nouvelle quantité de mercure dans le tube IJ, ce qui donne une différence de niveau h', et par suite pour la pression du gaz à 100°, $H+h'$. Les hauteurs h et h' seront d'autant plus considérables que la capacité du tube δH sera plus grande par rapport à la capacité de la boule. On trouvera plus loin quelques expériences faites avec le procédé ainsi modifié (1).

---

(1) J'ai fait également quelques expériences pour déterminer le coefficient de dilatation de l'air par le procédé de M. Gay-Lussac. Ce procédé consiste, comme on sait, à observer la dilatation que subit l'air sec renfermé dans un véritable thermomètre, cet air étant séparé de l'air extérieur par un petit index de mercure.

Le tube thermométrique avait été calibré, puis divisé avec le plus grand soin; il avait $2^{mm},7$ de diamètre intérieur, et portait 600 divisions sur une longueur de 558^{mm}. On a commencé par remplir ce thermomètre de mercure que l'on a fait bouillir à plusieurs reprises dans le réservoir et dans le tube, puis on l'a enveloppé entièrement de glace; on a noté le point de l'échelle où s'est arrêté le mercure. On a fait sortir une portion du mercure de la tige, on l'a pesée, puis on a remis de nouveau le thermomètre dans la glace, et l'on a noté le point où s'est arrêtée la colonne. Cette opération répétée trois fois dans les différentes parties de l'échelle, a donné les résultats suivants :

	d.		d.		d.	gr.
Mercure à 0° entre	375,8	et	602,0	=	226,2	6,629
	103,0		375,8	=	272,8	7,9945
	50,9		499,0	=	448,1	13,128

On tire de là pour le poids du mercure à 0° remplissant une division :

Les quatre séries d'expériences que je viens de décrire en détail ont donc donné les moyennes suivantes :

---

dans le premier intervalle......	0,029306
dans le deuxième.............	0,029305
dans le troisième.............	0,029297

$$\text{Moyenne} = \frac{0,087908}{3} = 0,029303$$

La grande concordance que l'on observe dans ces nombres prouve suffisamment la précision de la division.

Le mercure à 0° remplissant la boule et la portion de la tige jusqu'à la division $50^d,9$, pesait $27^{gr},916$.

Le mercure ayant été retiré complétement de l'appareil, on a attaché celui-ci, au moyen d'un caoutchouc, à un tube en U renfermant de la ponce imbibée d'acide sulfurique, et l'on a fait un grand nombre de fois le vide pendant que le tube thermométrique était chauffé avec quelques charbons. Ce tube thermométrique portait à son extrémité un bout de tube plus large, dans lequel on avait laissé une gouttelette de mercure qui devait servir par la suite à former l'index. L'appareil étant rempli d'air sec, on portait la boule à une température telle que le globule de mercure, s'engageant dans le tube thermométrique, s'arrêtait dans une position convenable quand on plongeait le thermomètre dans la glace fondante.

On a pris les plus grands soins pour donner à la tige du thermomètre une position parfaitement horizontale lorsque l'instrument se trouvait dans la glace ou dans l'eau bouillante, et l'on donnait de petites secousses au tube pour faciliter le déplacement de l'index.

Je n'indiquerai pas en détail les expériences assez nombreuses que j'ai faites par ce procédé, il me suffira de dire que je n'ai pas réussi à obtenir des nombres constants. La manière dont on secoue le tube thermométrique, les points du tube dans lesquels on applique les secousses, exercent une influence très-sensible sur la position de l'index. Le déplacement de l'index paraît même dépendre des variations plus ou moins rapides de la température, ce qui semble annoncer que l'index de mercure ne bouche pas parfaitement le tube, et cela ne doit pas surprendre d'après ce que nous avons vu plus haut (page 19). Ce qui me confirme dans cette opinion, c'est que, dans plusieurs expériences, l'index n'est pas revenu au même point, le thermomètre étant plongé dans la glace, lorsque, dans l'intervalle, l'appareil avait été chauffé à l'ébullition de l'eau.

Ainsi, dans une expérience, l'index s'est arrêté lorsque le thermomètre était dans la glace à.................................. $152^d,7$

Dans l'eau bouillante à $534^d,5$: l'appareil étant plongé de nouveau dans la glace, l'index s'est arrêté à........................ $154^d,5$

et cependant le baromètre n'avait pas changé d'une manière sensible.

Dans une autre expérience, l'index s'est arrêté dans la glace fondante à

Première série.................. 1,36623
Deuxième série.................. 1,36633
Troisième série.................. 1,36679
Quatrième série.................. 1,36650
c'est-à-dire environ.............. 1,3665

Ainsi je proposerai d'adopter pour le coefficient de dilatation de l'air sec pour chaque degré centigrade entre les deux points fixes du thermomètre, 0,003665 (1).

Nous allons discuter maintenant successivement toutes les données qui entrent dans le calcul des expériences, afin d'évaluer à peu près l'erreur que chacune d'elles peut comporter.

La formule

$$1+\alpha T=\frac{P'(1+\delta T)H}{(P'-P)(H'-h)},$$

qui convient aux deux premières séries, renferme des poids P et P' de mercure qui peuvent être déterminés avec une précision pour ainsi dire absolue. Ainsi le facteur $\frac{P'}{P'-P}$

66d,5 avant que l'instrument n'eût été plongé dans l'eau bouillante, et à 66d,0 après qu'il eût été chauffé. Le baromètre avait changé d'une manière très-notable dans l'intervalle, mais cette variation aurait dû produire un changement en sens contraire.

Quoi qu'il en soit, voici quelques-uns des nombres que j'ai obtenus par cette méthode

1,3641
1,3626
1,3635
1,3647
1,3552

Il est remarquable que tous ces nombres soient plus faibles que ceux fournis par les autres méthodes. Cette circonstance est probablement fortuite.

(1) M. Babinet m'a fait remarquer qu'en adoptant pour le coefficient de dilatation de l'air le nombre 0,366666....., ce coefficient se trouvait représenté par la fraction très-simple $\frac{11}{30}$, qui est très-commode à employer dans les calculs.

ne peut pas apporter d'erreur sensible provenant de sa détermination expérimentale.

Le facteur $1 + \delta T$ dépend de la dilatation du verre. Nous avons vu que cette dilatation avait été déterminée sur chaque appareil par des expériences directes, et l'on peut admettre qu'elle est rigoureusement exacte; d'ailleurs, comme elle est très-petite, une erreur notable sur ce coefficient n'exercerait aucune influence sensible sur la valeur du coefficient de dilatation de l'air.

Le coefficient de dilatation du verre est déterminé en fonction du coefficient de dilatation du mercure; j'ai admis pour ce dernier coefficient la valeur $\frac{1}{55,5} = 0,01802$, trouvée par Dulong et Petit. Malheureusement il existe un peu d'incertitude sur la valeur numérique de ce coefficient; en effet, Dulong et Petit n'ont donné dans leur Mémoire que les valeurs suivantes :

Dilatation du mercure p. chaque degré c. entre 0 et 100°, $\frac{1}{5550}$;
dito.......*dito*..................... 0 et 200°, $\frac{1}{5425}$;
dito.......*dito*..................... 0 et 300°, $\frac{1}{5300}$.

Les températures sont ici données, comme ces illustres physiciens le disent positivement, par rapport au thermomètre à air, en admettant le coefficient de dilatation 0,375; mais si ce coefficient est inexact, et s'il faut admettre le nombre 0,3665, alors les intervalles de température changent d'une manière notable et la température 100° de Dulong devient 102°,7, de sorte que le coefficient $\frac{1}{55,5}$ serait trop fort de $\frac{1}{50}$ environ (1).

Il est possible cependant que le coefficient de dilatation absolue du mercure entre 0 et 100° donné par Dulong et Petit soit celui qu'ils ont trouvé directement dans leurs expériences depuis la glace fondante jusqu'à l'eau bouillante,

---

(1) Cette remarque a déjà été faite par M. Poggendorff, *Annales de Poggendorff*, tome XLI, page 467.

sans le déduire de leur formule d'interpolation. Dans ce cas il ne serait pas entaché de la même cause d'erreur que les valeurs entre o et 200° et entre o et 300°. Quoi qu'il en soit, de nouvelles expériences pourront seules décider ce point.

Ce qui nous intéresse pour le moment, c'est de voir quelle différence cela pourrait amener dans notre coefficient de dilatation de l'air. En supposant le coefficient de dilatation absolue du mercure entre o et 100° trop fort de $\frac{1}{50}$, le coefficient de dilatation du verre se trouverait trop fort de $\frac{1}{10}$ environ. Ainsi, au lieu du nombre 1,0026, on aurait au numérateur le nombre 1,0024, plus petit que le premier de $\frac{2}{10,000}$, ce qui rendrait le nombre 1,3665 plus faible de $\frac{2}{10,000}$, c'est-à-dire le porterait à 1,3662; par conséquent ce changement n'exercerait encore d'influence que sur la quatrième décimale : au reste, c'est une correction qu'il serait facile de faire subir à tous mes nombres.

Le facteur $\frac{H}{H'-h}$, qui renferme les mesures barométriques, est celui qui est susceptible des plus grandes erreurs d'observation. Les physiciens qui ont eu l'occasion de faire un grand nombre d'observations barométriques savent combien ces observations sont délicates quand il s'agit d'atteindre la dernière limite de précision. Je ne crains pas d'exagérer, en posant en fait, qu'on ne peut pas répondre d'une mesure barométrique à plus de $\frac{1}{10}$ de millimètre, quelque perfectionnés que soient d'ailleurs les appareils de mesure. La difficulté tient à ce que la pression atmosphérique varie incessamment, mais cette variation n'est accusée immédiatement par le baromètre, le plus souvent que par des changements de forme du ménisque, et les variations de hauteur n'ont pas lieu d'une manière continue, mais plutôt par saccades. On a recommandé, pour éviter cet inconvénient, de secouer le baromètre, de faire osciller la colonne mercurielle avant de faire l'observation, mais

il est évident que l'on ne parvient pas par ce moyen à écarter complétement la cause d'erreur.

Chacune des mesures H, H', h est susceptible de la même erreur ε. Pour déterminer le maximum d'écart des expériences partielles, nous supposerons que les erreurs faites sur H, H', h aient des signes tels qu'elles produisent la plus grande différence dans le résultat final. Ainsi nous supposerons qu'au lieu du facteur exact $\frac{H}{H'-h}$, l'observation nous ait donné le facteur $\frac{H+\varepsilon}{(H'-\varepsilon)-(h+\varepsilon)}$.

L'erreur se trouve alors représentée par

$$\frac{H+\varepsilon}{H'-h-2\varepsilon}-\frac{H}{H'-h}$$

ou

$$\frac{\varepsilon\,(2H+H'-h)}{(H'-h)\,(H'-h-2\varepsilon)},$$

ou simplement

$$\varepsilon\,\frac{2\,H+H'-h}{(H'-h)^2},$$

en négligeant $2\,\varepsilon$ au dénominateur par rapport à $H'-h$.

De sorte que la valeur de $1+\alpha T$ devient

$$1+\alpha T=\frac{P'(1+\delta T)}{(P'-P)}\,\frac{1}{H'-h}\left[H+\varepsilon.\,\frac{2\,H+H'-h}{H'-h}\right].$$

Supposons

$$H=H'=760^{mm},\qquad h=190^{mm};$$

nous aurons pour le dernier facteur

$$760^{mm},00+\varepsilon.\,\tfrac{2090}{570},$$

ou

$$760^{mm},00+\varepsilon.3,67.$$

Si $\varepsilon=0^{mm},1$, alors l'erreur totale résultante sur $760^{mm},00$ sera de $0^{mm},367$, c'est-à-dire de $\frac{48}{100,000}$.

Cequi donne pour l'écart total possible dans les expériences, par cette cause seule d'erreur, $\frac{96}{100,000}$.

Ainsi l'on voit que si l'on admet que l'on ne peut pas ré-

pondre de plus de $\frac{1}{10}$ de millimètre dans les observations barométriques, les déterminations de la dilatation de l'air seront susceptibles de présenter par cette seule cause d'erreur un maximum d'écart de $\frac{1}{1000}$ environ. On remarquera que c'est à peu près la plus grande différence que l'on observe dans mes résultats.

Pour que le coefficient de dilatation de l'air soit exact jusque dans sa troisième décimale, il faut que l'expérience qui le donne ne comporte pas une erreur de plus de $\frac{1}{1400}$. L'expérience directe ne nous dit pas, en effet, que 1000 parties d'air se dilatent de 0 à 100° de 366 parties, ce qui ferait une exactitude seulement de $\frac{1}{366}$; mais bien que 1000 parties d'air deviennent 1366 en passant de 0 à 100°, ce qui fait une exactitude de $\frac{1}{1366}$.

Les formules qui s'appliquent aux deux dernières séries d'expériences comportent évidemment les mêmes causes d'erreur. L'erreur possible sur la mesure des hauteurs des colonnes de mercure est même probablement plus forte dans l'appareil de la troisième série, parce que les tubes sont plus étroits et présentent à cause de cela une variabilité plus grande dans la dépression capillaire.

Mais il y a de plus une autre cause d'incertitude dans ces deux procédés qui n'existait pas dans les deux premiers : elle réside dans la détermination de la température du volume d'air qui ne se trouve pas chauffé. L'erreur résultant de là pourrait être assez considérable, si ce volume formait une fraction un peu notable du volume qui est porté aux températures fixes : elle est totalement négligeable dans mes expériences, parce que je me suis attaché à faire en sorte que le volume d'air non chauffé ne fût jamais qu'une fraction extrêmement petite du volume total.

La température T de la vapeur a été calculée d'après les hauteurs du baromètre observées au moment de l'ébullition. J'ai admis dans ce calcul qu'une variation de 1° dans la température de l'ébullition de l'eau correspondait à une

différence de pression de $26^{mm},7$. Ce nombre est celui donné par les tables de la force élastique de la vapeur d'eau calculées dernièrement par M. Biot. Il m'a semblé plus exact d'adopter cette donnée, que de prendre les nombres trouvés par divers physiciens, en prenant sur le même thermomètre la température de l'ébullition de l'eau sous diverses pressions barométriques. Ces expériences n'ont pu donner une grande précision, parce qu'elles ont été faites le plus souvent à des jours assez éloignés et qu'il est probable que l'instrument avait déjà éprouvé dans l'intervalle des altérations sensibles par le déplacement de ses points fixes.

Pour que ces expériences donnassent des résultats incontestables, il faudrait pouvoir prendre la température de l'ébullition de l'eau sous des pressions variables, dans des moments très-rapprochés, par exemple dans un appareil où l'on ferait varier les pressions à volonté, comme dans l'appareil de M. Tabarié. On pourrait même faire une série d'observations en s'élevant sur une montagne et en ayant soin de maintenir le thermomètre continuellement dans l'eau bouillante pendant l'ascension, pour éviter autant que possible le déplacement des points fixes.

Quoi qu'il en soit, le nombre que j'ai admis doit être très-rapproché du véritable, et l'erreur qui pourrait en résulter sur le coefficient de dilatation de l'air est tout à fait insensible.

Mes observations barométriques ont été faites avec un baromètre à cuvette de Fortin qui a été soigneusement comparé, par une série de mesures, avec celui de l'Observatoire de Paris, corrigé lui-même pour la dépression capillaire, et toutes mes observations ont été rapportées par le calcul au baromètre de l'Observatoire.

Au reste, une petite différence constante sur les valeurs absolues de toutes les hauteurs barométriques n'aurait pas d'influence sensible sur le coefficient de dilatation de l'air, parce qu'elle n'agirait que sur l'évaluation de la température de la vapeur, et son influence est ici tout à fait insensible.

DEUXIÈME PARTIE.

De la dilatation de quelques autres gaz.

L'ancien coefficient admis pour la dilatation de l'air se trouvant inexact de $\frac{1}{17}$, il est évident que l'on ne peut pas regarder comme démontré que tous les gaz ont le même coefficient de dilatation; de nouvelles expériences sont nécessaires, pour décider si cette loi est rigoureusement vraie, ou si elle n'est qu'approchée.

J'ai fait des expériences sur l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, le cyanogène, le protoxyde d'azote, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. Le plus grand nombre de ces expériences ont été faites par le procédé II; quelques-unes cependant ont été faites avec le procédé IV.

Je dirai d'abord en quelques mots comment l'expérience était disposée quand on opérait par la méthode II. Le ballon étant suspendu dans le vase à ébullition et en communication avec l'appareil à dessiccation, on faisait le vide un grand nombre de fois et on laissait rentrer lentement l'air, de manière à bien dessécher le ballon; puis on adaptait à la seconde tubulure de la pompe l'appareil qui devait dégager le gaz. Le vide étant fait dans le ballon, et l'appareil fournissant le gaz, on ouvrait progressivement le robinet de manière à laisser entrer le gaz à mesure qu'il se produisait : on jugeait de la marche de l'opération par un tube de sûreté qui se trouvait quelque part dans l'appareil de dégagement. Quand le ballon était plein de gaz, on faisait le vide, puis on laissait rentrer de nouveau le gaz, et ainsi quatre ou cinq fois de suite. On achevait d'ailleurs l'expérience comme il a été dit (page 24).

On a employé dans ces expériences le ballon VI (page 28), et deux nouveaux ballons VII et VIII pour lesquels on a obtenu les données suivantes :

		Ballon VII.	Ballon VIII.
	$P =$	$4358^{gr},15$	$4250^{gr},70$
	$p =$	$67\ ,17$	$65\ ,10$
	$H_1 =$	$753^{mm},62$	$752^{mm},68$
	$T_1 =$	$99^{o},76$	$99^{o},73$
d'où	$100\,\delta =$	$0,002291$	$0,002385$
	$c =$	$0^{mm},10$	$0^{mm},10$

J'ai réuni dans un seul tableau les résultats obtenus par cette méthode sur les différents gaz.

			H	H′	h + c	P′	Moyenne
1	Azote........................	(VI)	760,19	759,49	193,89	70,48	
		(VI)	761,87	760,56	194,16	67,93	
		(VIII)	765,73	765,28	196,43	57,00	1,36682
2	Oxygène.....................		»	»	»	»	
3	Hydrogène..................	(VIII)	755,67	756,14	193,90	58,75	
		(VII)	756,27	756,47	198,04	28,49	
		(VIII)	758,94	759,26	194,09	64,16	
		(VII)	759,21	761,24	199,81	35,44	1,36678
4	Oxyde de carbone...........	(VIII)	767,91	767,76	197,29	56,65	
		(VII)	767,81	767,95	202,21	24,30	1,36667
5	Acide carbonique.............	(VI)	754,73	754,05	194,21	59,17	
		(VI)	749,47	746,28	191,11	54,84	
		(VI)	745,18	744,60	189,95	73,55	
		(VI)	749,52	748,77	191,05	72,07	1,36896
6	Cyanogène..................	(VIII)	758,62	758,86	194,22	65,22	
		(VII)	758,97	759,16	196,84	49,50	1,36821
7	Protoxyde d'azote...........	(VIII)	759,62	765,10	198,40	75,07	
		(VI)	760,16	765,47	204,10	37,82	
		(VII)	765,46	765,11	197,80	50,05	1,36763
8	Acide sulfureux..............	(VI)	757,16	756,71	197,82	32,60	
		(VIII)	752,89	752,02	190,86	64,82	
		(VII)	752,49	751,82	195,41	31,60	
		(VI	751,95	758,22	202,14	39,10	1,36696
9	Gaz acide chlorhydrique......	(VIII)	763,03	759,30	193,50	51,82	
		(VII)	762,94	759,04	195,45	37,65	1,36812
10	Ammoniaque..................		»	»	»	»	

J'ajouterai quelques mots sur la manière dont chaque gaz a été préparé.

1°. *Azote.*—Ce gaz a été obtenu en enlevant l'oxygène à l'air, en faisant passer celui-ci à travers un tube de verre renfermant de la tournure de cuivre (1) et chauffé au rouge. Le tube était en communication avec la tubulure de la pompe. Le vide étant fait dans le ballon, on ouvrait le robinet petit à petit; l'air, en passant sur le cuivre incandescent, abandonnait son oxygène et déposait ensuite son humidité dans les tubes à dessiccation.

2°. *Oxygène.*—J'ai fait plusieurs expériences sur le gaz oxygène, mais elles m'ont donné des nombres tellement variables, qu'il a été impossible d'en tirer aucun parti. Le mercure ne peut pas être laissé en contact avec le gaz oxygène, même pendant un temps assez court, sans absorber une petite quantité de ce gaz; sa surface présente bientôt les caractères du mercure oxydé et laisse des traces sur le tube de verre.

La même chose se présente pour le mercure qui reste en contact avec l'air, mais l'altération est dans ce cas beaucoup plus lente, il faut un séjour de plusieurs semaines pour qu'elle devienne sensible.

L'oxygène avait été préparé par la calcination du chlorate de potasse.

3°. *Hydrogène.*—Ce gaz était préparé en traitant le zinc par l'acide sulfurique étendu; il traversait, avant de se rendre à la pompe et à l'appareil à dessiccation, deux tubes de 1 mètre de long remplis de ponce imbibée d'une dissolution de potasse caustique, et un troisième tube rempli de ponce imbibée d'une dissolution de sulfate d'argent. Le gaz était privé de toute odeur. L'interposition des deux tubes remplis de ponce imbibée d'une dissolution de potasse est

---

(1) La tournure de cuivre avait été d'abord oxydée par grillage à l'air, puis réduite par un courant de gaz hydrogène.

essentielle pour retenir la petite quantité de vapeur huileuse odorante, que le gaz hydrogène entraîne toujours et qui est suffisante pour altérer d'une manière sensible la dilatation du gaz. En effet, dans une expérience où le gaz hydrogène traversait simplement un flacon laveur renfermant de l'eau, j'ai trouvé pour son coefficient de dilatation le nombre 0,3686; une seconde expérience, dans laquelle le flacon laveur renfermait une dissolution de potasse, a donné le nombre 0,3679.

4°. *Oxyde de carbone.*—Préparé en décomposant l'acide oxalique par l'acide sulfurique concentré; le gaz traversait un flacon renfermant une dissolution de potasse caustique pour absorber l'acide carbonique, puis un long tube rempli de ponce imbibée d'une dissolution de potasse; de là il passait dans l'appareil à dessiccation.

5°. *Acide carbonique.* — Obtenu en décomposant le marbre blanc par l'acide hydrochlorique étendu. Le gaz traversait un flacon laveur renfermant de l'eau et se rendait de là dans l'appareil à dessiccation.

6°. *Cyanogène.* — Ce gaz était préparé en décomposant par la chaleur du cyanure de mercure placé dans une petite cornue en verre; il traversait un flacon muni d'un tube de sûreté et rempli d'acide sulfurique concentré, qui servait à régulariser l'introduction du gaz.

7°. *Protoxyde d'azote.*—Le protoxyde d'azote était préparé en décomposant par la chaleur du nitrate d'ammoniaque renfermé dans une cornue. Le gaz, avant d'arriver aux tubes de dessiccation, traversait un flacon laveur renfermant une dissolution de protosulfate de fer.

8°. *Acide sulfureux.*—Ce gaz était préparé en chauffant du mercure avec de l'acide sulfurique concentré. Le gaz traversait un flacon laveur rempli d'acide sulfurique concentré, puis l'appareil ordinaire de dessiccation.

9°. *Gaz acide chlorhydrique.*—Obtenu en traitant le sel marin par l'acide sulfurique concentré, il traversait un

flacon rempli d'acide sulfurique concentré, puis les deux tubes remplis de ponce sulfurique.

Les expériences sur le gaz acide chlorhydrique n'ont rien présenté de particulier. Le mercure a conservé sa surface brillante. Cependant je ne puis pas avoir une confiance entière dans les résultats obtenus. En effet, le mercure ne paraît pas attaqué par le gaz acide chlorhydrique seul, mais il l'est très-promptement aussitôt que ce gaz est mélangé avec de l'oxygène. Or on conçoit que quelques millièmes d'air, mélangés avec le gaz acide chlorhydrique dans le ballon, suffiront pour produire une absorption très-sensible de gaz et par suite pour troubler la dilatation.

10°. *Gaz ammoniac*, préparé en chauffant doucement une dissolution aqueuse concentrée de gaz. Il traversait un tube de 1 mètre de long rempli de potasse caustique concassée en petits fragments.

Le gaz ammoniac m'a donné les nombres les plus variables. Le mercure paraissait profondément altéré à sa surface, il faisait la queue : il y avait eu évidemment absorption de gaz ; mais il m'a été impossible de me rendre compte de la réaction chimique qui avait eu lieu.

J'ai trouvé successivement les nombres 0,370, 0,371, 0,373, suivant que le gaz était resté plus ou moins longtemps en présence du mercure.

On voit par le tableau précédent que l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone ont sensiblement le même coefficient de dilatation que l'air, dans les circonstances où les expériences ont été faites, c'est-à-dire, les gaz se trouvant sous la pression atmosphérique quand ils sont à la température de l'eau bouillante, et sous une pression de 550 millimètres environ quand ils sont à la température de la glace fondante.

L'acide carbonique, le protoxyde d'azote et le cyanogène présentent au contraire, dans les mêmes circonstances, un coefficient de dilatation plus fort.

Le gaz acide sulfureux a donné des nombres un peu plus forts que ceux obtenus sur les premiers gaz; mais la différence est tellement petite, que l'on ne sait si elle ne doit pas être attribuée aux erreurs inévitables des expériences.

Je ne parle pas du gaz acide chlorhydrique, parce que je regarde les nombres obtenus sur ce gaz comme peu certains.

Mes expériences semblent donc démontrer que les gaz n'ont pas, dans les mêmes circonstances, exactement le même coefficient de dilatation. Ce coefficient varie pour les gaz que j'ai examinés, et dans les circonstances où les expériences ont été faites, depuis o,3665 jusqu'à o,3685.

Cette variation ne peut pas être attribuée à ce que certains de ces gaz se trouvent, à la température de la glace fondante et sous la pression de $0^m,550$, très-voisins de leur point de liquéfaction; car l'acide sulfureux est de tous ces gaz celui qui se liquéfie le plus facilement, et cependant son coefficient de dilatation est plus faible que celui de l'acide carbonique, lequel à 0° se trouve encore éloigné de plus de 90° de son point de liquéfaction.

Cette modification, qu'il faudrait faire subir à une des plus belles lois de la physique, me semblait trop grave pour que je ne cherchasse pas à l'appuyer par d'autres expériences.

J'ai commencé par faire plusieurs déterminations par le procédé n° IV, en employant exactement le même appareil qui avait servi pour l'air.

J'ai obtenu sur le gaz acide carboniq. les résultats suivants:

Première période.

	H	T	t	H'	h'	t'	1+100 α
1	756,52	99°,87	13°,4	755,47	200,58	13°,0	1,36831
2	757,54	99°,91	12°,9	758,02	202,55	11°,7	1,36857
						Moyenne =	1,36844

Deuxième période.

	H''	t''	H'''	T'''	h'''	t'''	1+100 α
1	758,47	11°,8	758,80	99°,95	275,67	14°,8	1,36846
2	758,47	11°,8	759,10	99°,97	275,51	14°,1	1,36866
						Moyenne =	1,36856

Ces expériences donnent à très-peu près le même nombre que celui qui a été trouvé par le procédé n° II.

Une expérience faite sur le protoxyde d'azote a donné :

Première période.		Deuxième période.	
H =	747mm,03	H'' =	747mm,72
T =	99°,52	t'' =	3°,6
t =	4°,2	H''' =	748mm,49
H' =	748mm,08	T''' =	99°,57
h' =	198mm,39	h''' =	269mm,73
t' =	3°,6	t''' =	3°,9
1 + 100 α =	1,36701	1 + 100 α =	1,36797

Moyenne = 1,36749.

La moyenne donnée par les expériences citées plus haut et faites par le procédé n° II, est 1,36763.

Nous avons vu que le procédé n° II donnait pour le coefficient de dilatation de l'acide sulfureux un nombre sensiblement égal à celui que nous avons trouvé pour l'air. J'ai voulu m'assurer si ce coefficient ne deviendrait pas plus fort, en opérant sous des pressions plus considérables.

Une expérience faite sur l'acide sulfureux avec le procédé n° IV a donné :

Première période.		Deuxième période.	
H....	742mm,08	H''....	742mm,49
T....	99°,33	t''....	5°,3
t....	5°,6	H'''....	742gr,85
H'....	742mm,31	T'''....	99°,36
h'....	196mm,64	h'''....	267mm,64
t'....	4°,5	t'''....	6°,6
1 + 100 α =	1,36689	1 + 100 α =	1,36777

Le nombre obtenu dans la première période de l'expérience est identique avec celui qui a été obtenu dans les expériences exécutées avec le procédé n° II, tandis que celui qui a été donné par la seconde période, c'est-à-dire sous des pressions plus grandes, est notablement plus fort.

Une seconde expérience a été faite en soumettant l'acide sulfureux à une pression un peu plus forte que la pression atmosphérique, lorsque le gaz était à zéro. Le ballon étant enveloppé de glace et le tube latéral se trouvant en communication avec l'appareil dégageant le gaz acide sulfureux, on a fait couler le mercure en ouvrant le robinet, de manière à laisser le tube FH se remplir entièrement de gaz acide sulfureux. On a ensuite fermé à la lampe le tube p. On a versé du mercure dans le tube G, de manière à amener le niveau en α dans le tube FH. On observait alors une différence de niveau h entre les deux ménisques. On enlevait la glace et l'on portait le ballon à la température de l'ébullition de l'eau, comme dans les expériences ordinaires. On a eu ainsi :

H	$743^{mm},59$
t........	$5^{o},6$
h........	$28^{mm},69$
H'.......	$743^{mm},92$
T'.......	$99^{o},40$
h'.......	$308^{mm},22$
t'.	$6^{o},1$
$1 + 100\,\alpha$	$= 1,36907$

Enfin on a fait une troisième expérience en soumettant le gaz à une pression encore plus considérable. Pour cela, on a remplacé le tube FH par un autre dont la partie inférieure avait une capacité beaucoup plus grande. Ce tube est représenté *fig.* 16.

En opérant exactement comme dans la seconde expérience, on a trouvé :

$H = 764^{mm},77$		$H' = 764^{mm},64$
$t = 5^{o},9$		$T' = 100^{o},17$
$h = 136^{mm},29$		$h' = 469^{mm},71$
		$t' = 7^{o},00$

$$\frac{v}{V} = 0,00336,$$

d'où $1 + 100\alpha = 1,37413$.

Ainsi l'acide sulfureux m'a donné :

Le gaz étant à 0° sous la pression de mm.	A 100° sous la pression de mm.	
545,67	742,08	1,36689
742,49	1010,49	1,36777
772,28	1052,14	1,36907
901,06	1234,35	1,37413

Le coefficient de dilatation de l'acide sulfureux va donc en augmentant d'une manière très-marquée, à mesure que la pression à laquelle le gaz se trouve soumis devient plus considérable. Il est probable que la même chose se présente pour tous les gaz composés, sur lesquels on n'observe pas rigoureusement la loi des volumes, ou qui ne suivent pas exactement la loi de Mariotte.

Une variation semblable se remarque dans le gaz acide carbonique, quoique d'une manière beaucoup moins tranchée. Nous avons vu que le procédé n° IV appliqué à ce gaz avait donné :

Pression à 0°.	à 100°.	
$554^{mm},89$	$756^{mm},52$	1,36831
555 ,47	757 ,54	1,36857
758 ,47	1034 ,47	1,36846
759 ,10	1034 ,61	1,36866

La différence n'est pas sensible. Mais une expérience faite avec l'appareil modifié que je viens d'indiquer a donné :

$H = 766^{mm},32$	$H' = 766^{mm},14$
$t = 6^{o},4$	$T' = 100^{o},23$
$h = 134^{mm},77$	$t' = 6^{o},4$
	$h' = 464^{mm},23$

$$\frac{v}{V}=0,00336,$$

$$1+100\alpha=1,36943.$$

Ainsi

A 0° sous la pression de 901^{mm},09	Et à 100° sous la pression de 1230^{mm},37

le coefficient de dilatation du gaz acide carbonique a été très-sensiblement plus fort.

J'ai disposé un appareil au moyen duquel on met immédiatement en évidence la dilatation inégale des gaz, et qui peut servir à la mesurer avec précision. Cet appareil, qui est une espèce de thermomètre différentiel, se compose de deux ballons égaux en capacité, terminés par des tubes thermométriques et disposés exactement comme le ballon du procédé n° IV (*fig.* 13). Chacun de ces ballons communique avec un tube semblable au tube FH des *fig.* 13 et 14, mastiqué dans une pièce en fer à trois branches munie d'un robinet, *fig.* 15. La troisième tubulure intermédiaire porte le tube barométrique. Les deux tubes FGH et F'G'H' ont été pris sur un même tube bien cylindrique et ont reçu exactement la même forme; ils sont disposés dans les tubulures d'une manière aussi semblable que possible. On remplit l'un des ballons d'air sec et l'autre ballon du gaz dont on veut comparer la dilatation à celle de l'air. Ces ballons sont d'ailleurs placés dans la même caisse en fer-blanc.

Les ballons étant environnés de glace fondante, et le mercure ayant été amené à l'affleurement à un trait marqué sur l'un des tubes, on ferme à la lampe les deux tubes latéraux *op*. Le mercure se trouve alors nécessairement au même niveau dans les deux tubes FGH, F'G'H', et dans le tube barométrique intermédiaire. La glace ayant été ôtée et de l'eau placée dans le vase en fer-blanc, on porte cette eau à l'ébullition et l'on verse dans le tube barométrique du mercure pour maintenir le niveau au même point dans le tube FGH. Si les deux gaz ont le même coefficient de dila-

tation, les deux ménisques dans les tubes FGH et F'G'H' seront encore au même niveau; il y aura au contraire une différence de hauteur, si les dilatations sont inégales.

Il serait assez difficile de trouver deux ballons ayant exactement la même capacité, quand ils sont soudés à leur tube thermométrique, et de disposer les tubes FGH et F'G'H' de manière à ce que les volumes d'air renfermés dans la partie supérieure de ces tubes, lorsque le mercure se trouve au même niveau et affleuré au point de repère pris sur l'un d'eux, soient parfaitement égaux. Mais cela n'est pas nécessaire, il suffit en effet que le rapport $\frac{v}{V}$ soit le même pour les deux appareils. Or, pour cela, il suffit de prendre deux ballons à peu près égaux en capacité; on les jauge avec soin à l'eau distillée, après qu'ils ont été soudés à leurs tubes thermométriques. On jauge de même au mercure la petite capacité comprise dans la partie $F\alpha$ du tube FGH jusqu'au point de repère α; sur l'autre tube F'G'H' on marque deux traits α' et α'', et l'on jauge au mercure la capacité jusqu'en α' et celle comprise entre les deux traits α' et α''.

Cela posé, on connaît le rapport $\frac{v}{V}$ pour le premier ballon, et le volume V' du second ballon; alors v' doit être égal à $\frac{v}{V}V'$. Il est facile de déterminer le point du tube G'H' auquel correspond ce volume v'; on calcule sa distance d au trait α'.

Le tube FGH étant mastiqué dans sa tubulure et l'appareil attaché sur sa planche verticale, on fixe le tube F'G'H' dans la position qui lui convient. Pour cela, on prend au kathétomètre le niveau du point de repère α sur le tube FGH, et l'on tourne la lunette vers le tube F'G'H'. Si ce dernier tube se trouve dans la position convenable, le croisement des fils de la lunette doit viser vers le point auquel corres-

pond le volume v'; par suite le trait α' doit se trouver à une hauteur d au-dessus ou au-dessous : on s'assure avec l'instrument si cela a lieu en effet, c'est-à-dire que l'on monte ou que l'on descend la lunette de la quantité d, et l'on dispose le tube F'G'H' de manière à ce que le trait α' soit caché par le fil horizontal de la lunette dans sa nouvelle position; puis on mastique le tube.

Pour s'assurer si l'appareil différentiel est convenablement disposé, on fait une expérience en remplissant les deux ballons d'air sec. On ferme les deux tubes latéraux *op* lorsque les ballons sont dans la glace fondante et que le mercure a été affleuré en α sur le tube FGH. Les trois colonnes de mercure sont alors au même niveau. On porte l'eau du vase à l'ébullition et l'on ramène le niveau du mercure en α; le mercure devra se trouver exactement à la même hauteur dans le tube F'G'H', si l'appareil est bien établi.

On rend les résultats obtenus par cette méthode encore plus évidents, en faisant une seconde expérience, dans laquelle on fait entrer dans le ballon qui renfermait auparavant l'air, le gaz dont on cherche à comparer la dilatation, et l'on remplit au contraire d'air atmosphérique le ballon qui renfermait le gaz dans la première expérience.

La formule qui donne la dilatation du gaz dans cet appareil est évidemment, en conservant les notations de la page 41,

$$1+\alpha T=\frac{(H'''+h''')\,(1+\delta T)}{H''-\frac{v}{V}\left(\frac{1}{1+\alpha t}\right)(H'''+h'''-H'')}.$$

Si on la différentie par rapport à α et h''', en faisant attention que le facteur $\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}(H'''+h'''-H'')$ étant très-petit, peut être supposé constant et égal à k, il vient

$$d\alpha=\frac{(1+\delta T).\,dh'''}{H''-k};$$

on peut donc poser simplement

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta h'''}{H''}.$$

C'est-à-dire que la différence des coefficients de dilatation des deux gaz est égale à la différence des niveaux des colonnes de mercure dans les deux tubes FGH et F'G'H', divisée par la hauteur du baromètre au moment où l'on a fermé les deux tubes, pendant que les ballons étaient dans la glace fondante.

Ce résultat n'est cependant pas tout à fait exact, parce que l'on néglige la variation du rapport $\frac{v}{V}$, qui n'est pas le même à 100° qu'à zéro, pour le gaz qui ne se dilate pas de même que l'air. Mais quand la différence des dilatations est très-faible, l'erreur qui résulte de cette omission est à peu près insensible. Il est facile, d'ailleurs, d'en tenir compte.

Une expérience comparative, faite par cette méthode sur l'acide carbonique et sur l'air atmosphérique, a donné

$$\Delta h''' = 1^{mm},48, \qquad H'' = 757,20;$$

par suite

$$\Delta\alpha = \frac{1^{mm},48}{757,20} = 0,002 \text{ environ};$$

c'est-à-dire que le coefficient de dilatation du gaz acide carbonique est plus fort de 0,002 que celui de l'air, ce qui le porte à 0,3685; et c'est en effet le nombre que nous avons trouvé plus haut (*page* 56).

Pour vérifier l'exactitude de l'appareil différentiel, j'ai rempli les deux ballons d'air sec; j'ai trouvé alors

$$\Delta h''' = 0^{mm},08.$$

Cette différence tient probablement à ce que les tubes n'étaient pas ajustés d'une manière tout à fait exacte, mais elle est complétement négligeable.

Note sur la dilatation du verre;

PAR M. V. REGNAULT.

J'ai eu occasion, dans le courant de mes recherches sur la dilatation des gaz, de faire beaucoup de déterminations du coefficient de dilatation du verre. Je vais rassembler dans cette note les nombres que j'ai obtenus, et j'y ajouterai quelques expériences que j'ai faites, dans le but de déterminer les limites entre lesquelles varient les coefficients de dilatation des diverses espèces de verre, et de m'assurer si ces coefficients restent constants pour le même verre, dans les différentes formes qu'on peut lui donner à la lampe d'émailleur.

Les expériences faites sur des tubes de verre ordinaire de 25 à 30 millim. de diamètre, et qui se trouvent rapportées dans le Mémoire précédent, ont donné les nombres suivants :

0,002714	0,002544	0,002607
0,002576	0,002537	0,002576
0,002601	0,002583	0,002551
0,002592	0,002548	0,002555

Cinq de ces déterminations ont été faites sur le même tube, elles ont donné les nombres

0,002544
0,002537
0,002548
0,002570
0,002551

J'ajouterai à ces résultats ceux qui ont été donnés par un thermomètre à poids, qui se trouvait placé à côté du thermomètre à air, dans la troisième série des expériences sur la dilatation de l'air, faite avec l'appareil (*fig.* 10, 12).

Ce thermomètre, qui était formé par un tube de 30^{mm} de diamètre, a fourni les nombres renfermés dans le tableau suivant, pour lequel on a conservé les mêmes notations que dans le tableau de la page 20 (1).

P	p	H_1	T_1	$100\,\delta$
gr. 1343,82	gr. 20,373	763,65	100°,14	0,002605
—	20,4546	769,02	100°,34	0,002575
—	20,344	754,19	99°,88	0,002588
—	20,4366	767,25	100°,27	0,002577
—	20,412	762,89	100°,10	0,002570
—	20,345	751,39	99°,68	0,002557
—	20,259	741,39	99°,31	0,002566
—	20,2915	746,23	99°,49	0,002568
—	20,318	751,05	99°,67	0,002570

On voit par ces résultats, que les coefficients obtenus sur le même appareil, dans des expériences consécutives, ne diffèrent pas beaucoup les uns des autres; cependant les différences sont trop grandes pour qu'on puisse les attribuer aux erreurs d'observation; elles montrent que la dilatation du même appareil de verre, entre les mêmes limites de température, n'est pas toujours identique. Au reste, ce sont ces irrégularités de la dilatation du verre qui produisent le déplacement des points fixes des thermomètres.

Dulong et Petit ont annoncé, dans leur grand travail sur la chaleur, qu'ils ont trouvé le même coefficient de dilatation aux diverses espèces de verre qu'ils ont examinées. Cette identité a été évidemment une chose fortuite, comme on peut le voir par les expériences qui ont été faites depuis

(1) Ce thermomètre à mercure avait été disposé dans l'appareil afin de déterminer la variation que subit le point d'ébullition de l'eau avec les pressions barométriques; mais j'ai déjà dit plus haut (page 50), que je ne regardais pas ces expériences, ainsi exécutées, comme susceptibles d'une précision suffisante.

cette époque par plusieurs physiciens. Cependant, comme on peut objecter que ces dernières expériences n'ont pas toujours été faites dans des circonstances identiques, et par suite qu'elles ne sont pas toujours comparables, j'ai pensé qu'il serait utile de faire quelques déterminations sur les principales espèces de verre que l'on emploie pour les appareils de physique.

Ces expériences ont montré que la dilatation des diverses espèces de verre varie entre des limites très-étendues. Bien plus, le même verre ne présente pas le même coefficient, suivant qu'il est sous forme de tube ou qu'il a été soufflé en boules de différentes grosseurs.

Ces résultats se montrent clairement dans le tableau suivant :

	P	p	H_1	T_1	100 δ
	gr.	gr.	mm.		
1° Verre blanc en tube........	296,804	4,464	749,42	99°,61	0,002648
2° Le même soufflé en boule, de 46mm de diamètre	757,800	11,450	752,12	99°,71	0,002592
3° Le même soufflé en boule de 33mm de diamètre	244,063	3,7125	756,78	99°,88	0,002514
4° Verre vert en tube.........	352,011	5,414	749,25	99°,60	0,002299
5° Le même soufflé en boule de 36mm de diamètre.	309,315	4,809	746,38	99°,49	0,002132
6° Verre de Suède en tube....	633,962	9,742	758,14	99°,93	0,002363
7° Le même soufflé en boule, de 34mm de diamètre.......	251,739	3,849	757,62	99°,91	0,002441
8° Le même soufflé en boule de 32mm de diamètre.......	221,980	3,395	753,96	99°,77	0,002411
9° Verre infusible français en tube	568,564	8,855	756,57	99°,87	0,002142
10° Le même soufflé en boule de 32mm de diamètre......	258,443	3,996	754,06	99°,77	0,002242
11° Cristal ordinaire en tube....	644,643	10,055	753,72	99°,76	0,002101
12° Cristal ordinaire soufflé en boule de 39mm de diamèt.	397,342	6,112	754,88	99°,81	0,002330
13° Ballon A des expériences, page 38................					0,002304
14° Ballon C des expériences....					0,002349

Les différences que l'on remarque dans les dilatations du même tube de verre, lorsqu'il est sous forme de tube, ou bien quand il est soufflé en boules de diverses grosseurs, ne paraissent assujetties à aucune loi simple. Ainsi, pour le verre blanc ordinaire (1°, 2°, 3°) et le verre vert (4° et 5°), le verre soufflé en boule a présenté une dilatation plus faible que celui en tube. Le contraire a eu lieu pour le verre de Suède (6°, 7° et 8°), le verre infusible français (9° et 10°) et le cristal (11° et 12°) (1).

Le même verre soufflé en boule paraît avoir un coefficient de dilatation d'autant plus grand que son diamètre est plus considérable, ou peut-être que l'épaisseur de ses parois est plus petite.

En tous cas, l'on voit combien on s'expose à se tromper dans des expériences précises, en calculant la dilatation d'un appareil de verre, d'après le nombre obtenu dans une expérience directe faite sur un tube ou sur une boule soufflée avec la même matière, et, à plus forte raison, d'après la dilatation linéaire observée sur une tige du même verre, comme l'ont fait plusieurs physiciens distingués.

Sur l'affinité chimique ;

PAR M. MITSCHERLICH.

(Extrait des *Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, février 1841.)

Parmi les combinaisons organiques, on n'en a jamais observé qui ne suivissent, dans leur composition, la loi des proportions définies et dont la composition ne pût s'interpréter d'après la théorie atomique. On n'a pas non plus trouvé

---

(1) J'aurais désiré pouvoir joindre à cette Note l'analyse chimique des espèces de verre dont j'ai pris le coefficient de dilatation : on aurait pu juger ainsi l'influence sur la grandeur de cette dilatation, de la nature et des proportions des éléments du verre. Je n'ai pas eu le temps de me livrer moi-même à ces recherches, mais j'ai conservé avec soin les verres qui ont servi à ces expériences, dans l'espoir de trouver plus tard l'occasion d'en faire faire l'analyse.

de fait positif qui fît exception aux règles établies par M. Berzélius pour les phénomènes d'affinité des combinaisons minérales. Les combinaisons organiques se composent donc aussi de substances électro-négatives et de substances électro-positives, et il est clair qu'une substance qui se comporte d'une manière électro-positive ou électro-négative dans les combinaisons minérales, doit remplir les mêmes fonctions dans les combinaisons organiques. Mais comme ces dernières sont bien plus complexes que les combinaisons minérales, on doit naturellement rencontrer en chimie organique des combinaisons particulières qui sont d'une autre nature que les combinaisons minérales, ou qui ont été peu observées et même souvent mal interprétées en chimie inorganique.

La plupart des combinaisons organiques renferment de l'hydrogène : il est à prévoir qu'en s'unissant à des combinaisons oxygénées, elles devront provoquer des phénomènes particuliers, en raison de la grande affinité de l'oxygène pour l'hydrogène. En effet, lorsque l'acide hydrochlorique ou un autre hydracide se combine avec un oxyde métallique, il en résulte une élimination d'eau, en même temps qu'il se produit un chlorure, et ce dernier peut s'obtenir tout aussi bien directement par l'union du chlore et du métal.

De même que 1 atome d'acide sulfurique se combine avec 1 atome de base pour former un sel, et que les deux atomes se juxtaposent; de même aussi 1 atome d'acide sulfurique SO^3 s'unit à 1 atome de benzine $C^{24}H^{12}$. Mais en examinant le dernier produit, on remarque qu'il ne renferme que

$$C^{24}H^{10}SO^2.$$

De la même manière, 1 atome d'acide nitrique Az^2O^5 se combine avec 1 atome de benzine $C^{24}H^{12}$ pour former

$$C^{24}H^{10}Az^2O^4.$$

Cette composition ne comporte qu'une seule explication

qui exprime en même temps la réaction : 1 atome d'acide sulfurique et 1 atome d'acide nitrique se juxtaposent à la benzine, et, au point de contact où vient se combiner 1 atome d'oxygène de l'acide avec 2 atomes d'hydrogène de la benzine, il se sépare de l'eau, tandis que les éléments restants conservent leur position première ; de telle sorte que les autres atomes d'oxygène de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique sont empêchés de se combiner à leur tour avec l'hydrogène de la benzine.

L'acide nitrique se combine avec la naphtaline en plusieurs proportions : la première

$$C^{40}H^{14}Az^{2}O^{4},$$

se produit lorsque 1 atome d'acide nitrique $Az^{2}O^{5}$ se juxtapose à 1 atome de naphtaline $C^{40}H^{16}$, en même temps que 1 atome d'eau est éliminé ; cette combinaison se forme donc de la même manière que la nitrobenzide :

$$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{4}.$$

L'autre combinaison, qui renferme

$$C^{40}H^{12}Az^{4}O^{8},$$

prend naissance par l'union de 2 atomes d'acide nitrique et de 1 atome de naphtaline, tandis que 2 atomes d'eau se séparent ; le deuxième atome d'acide nitrique s'est donc placé d'un autre côté de la molécule naphtalique.

La nitrobenzide ne peut pas être considérée comme une combinaison d'un carbure d'hydrogène $C^{24}H^{10}$ et d'un acide $Az^{2}O^{4}$, car ni l'un ni l'autre n'ont encore été isolés ; on ne peut pas non plus y admettre l'existence d'un oxyde $C^{24}H^{10}O$, puisque, par la même raison, il faudrait admettre un pareil oxyde dans la sulfobenzide, où l'on aurait alors un acide composé de 1 atome de soufre et de 1 atome d'oxygène, et dans lequel l'oxygène serait à celui de la base comme 1 : 1. On ne connaît pas un tel acide.

Dans la formation de l'oxamide

$$C^{4}O^{2}Az^{2}H^{4},$$

1 atome d'acide oxalique C^4O^3 s'unit à 1 atome d'ammoniaque Az^2H^6, en séparant 1 atome d'eau. On peut préparer l'oxamide avec l'acide oxalique et l'ammoniaque, et le transformer, à l'aide de la potasse, en acide oxalique et en ammoniaque.

Comme l'urée

$$C^2O\,Az^2H^4$$

est décomposée par l'acide sulfurique en acide carbonique et en ammoniaque, il est fort probable que sa constitution est analogue à celle de l'oxamide, et qu'elle renferme par conséquent 1 atome d'acide carbonique et 1 atome d'ammoniaque, moins 1 atome d'eau. Il ne faut pas considérer comme un acide particulier le groupe moléculaire C^4O^2 de l'oxamide, ni le groupe C^2O de l'urée; car on ne connaît un tel acide ni isolé, ni en combinaison avec des oxydes. On ne peut pas non plus y admettre l'existence d'un oxyde Az^2H^4O, comme on l'a essayé pour quelques amides; car alors l'urée renfermerait cet oxyde en combinaison avec du charbon qui y fonctionnerait comme corps électro-négatif.

De même on n'a aucune raison pour considérer dans les amides un corps électro-négatif Az^2H^4 qui se comporterait comme le chlore, et un corps électro-positif de la nature des métaux; dans l'urée et l'oxamide l'oxyde de carbone serait donc le métal. Mais aucune expérience n'y démontre la présence de l'oxyde de carbone, et l'on a bien moins de preuve pour admettre que Az^2H^4 fonctionne comme du chlore, car, dans le sens de cette théorie, l'ammoniaque serait un hydracide. Du reste, cette théorie est encore moins applicable au sulfamide, au succinamide et à d'autres amides; car, pour chacun de ces corps, il faudrait admettre un radical particulier qui, bien qu'étant électro-positif par rapport à Az^2H^4, formerait un acide fort énergique en s'unissant à l'oxygène.

Les hydrogènes carbonés qui se combinent avec les acides

et qui se comportent donc comme des corps électro-positifs, s'unissent aussi au chlore et au brome; on a moins étudié leurs combinaisons avec l'iode et le soufre. 1 atome de benzine $C^{24}H^{12}$ s'unit à 12 atomes de chlore pour former le chlorure de benzine. En chauffant le produit ou bien en le traitant par une base, on remarque que la moitié du chlore ou de l'hydrogène se sépare à l'état d'acide hydrochlorique, tandis qu'il se forme de la chloro-benzine renfermant 6 atomes de chlore à la place des 6 atomes d'hydrogène qui ont été éliminés.

En se combinant avec 1 atome de naphtaline, 4 atomes de chlore forment le chlorure de naphtaline, et, en présence d'un excès de chlore, 8 atomes de chlore s'y unissent pour donner du perchlorure de naphtaline. Lorsqu'on chauffe la première combinaison avec de la potasse, il s'en sépare 2 atomes de chlore et 2 atomes d'hydrogène; le perchlorure cède dans les mêmes circonstances 4 atomes de chlore et 4 atomes d'hydrogène à l'état d'acide hydrochlorique. Dans la première combinaison 2 atomes doubles de chlore se juxtaposent à 1 atome de naphtaline, et, lorsqu'on distille le produit avec de la potasse, l'atome double de chlore qui se trouve placé à côté d'un atome double d'hydrogène, entraîne ce dernier sous forme d'acide hydrochlorique, tandis que l'autre atome double de chlore prend la place de l'hydrogène éliminé; dans la seconde combinaison, 2 autres atomes doubles de chlore se joignent à un autre côté de la molécule naphtalique, et il s'y effectue alors, par la distillation avec la potasse, la même réaction que nous venons de décrire.

En considérant la composition de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide valérianique, de l'acide éthalique, de plusieurs acides gras et la composition de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de pommes de terre et de l'éthal, toutes substances par lesquelles se produisent les quatre premiers acides, on est conduit à penser que ces

acides se sont formés par la combinaison de 1 atome d'hydrogène carboné avec 4 atomes d'oxygène. Ainsi, l'acide acétique se serait produit par l'union de 1 atome de gaz oléfiant $C^4 H^8$, et de 4 atomes d'oxygène. Lorsque ces acides sont combinés avec des bases, on trouve qu'ils renferment constamment 1 atome d'eau de moins; cette eau a donc été éliminée, comme dans la formation de la sulfobenzine, par l'acide sulfurique et la benzine. Dans les sels, une pareille élimination peut s'opérer d'autant mieux qu'en même temps la base agit sur l'acide.

Lorsqu'on sépare ces acides de leurs bases, ils reprennent 1 atome d'eau; cette eau peut de nouveau s'intercaler dans la combinaison, de telle sorte que 1 atome de carbure d'hydrogène se trouve encore juxtaposé à 4 atomes d'oxygène; ou bien elle peut aussi se comporter comme une base, et, dans ce cas, elle se juxtapose, comme le feraient d'autres bases, au groupe moléculaire qui s'était d'abord formé par l'élimination de 1 atome d'eau. Ce serait alors comme dans le cas de l'acide hydrochlorique produisant, avec un oxyde métallique, de l'eau et un chlorure capable de se combiner avec plusieurs atomes d'eau.

Cette manière d'interpréter la composition peut s'appliquer à plusieurs autres acides: par exemple, à l'acide margarique cristallisé qui s'est formé, sans doute, par la combinaison de 1 atome d'un carbure d'hydrogène $C^{64} H^{64}$ avec 4 atomes d'oxygène, et dont la composition est analogue à celle de l'acide acétique. Il est même probable que, suivant que les 4 atomes d'oxygène se juxtaposent à l'un ou à l'autre côté de la molécule hydrocarbonée, il en résulte des acides isomères, tels que l'acide éthalique, l'acide margarique, etc. La transformation de l'acide malique en acide fumarique et acide équisétique, de l'acide citrique en acide aconitique, de l'acide tartrique en un acide particulier, par l'échauffement de l'émétique jusqu'à entière expulsion de l'eau, tous ces phénomènes démontrent que plusieurs

atomes d'eau peuvent être éliminés par l'action des bases et d'une température élevée.

Lorsqu'un acide organique hydraté se combine avec un acide minéral, on remarque également la séparation de 1 atome d'eau; ainsi 1 atome d'acide cinnamique ou benzoïque s'unit à 1 atome d'acide nitrique, et, au point de contact, 1 atome double d'hydrogène de l'acide organique se combine avec 1 atome d'oxygène de l'acide nitrique, pour former de l'eau.

Comme l'acide nitrique et le chlore agissent d'une manière semblable sur la benzine et la naphtaline, on pouvait présumer que le chlore se comporterait, avec les acides organiques, de la même manière que l'acide nitrique. L'exemple le plus évident de ce genre d'action, c'est la formation de l'acide chloracétique : 1 atome d'acide acétique s'unit à 12 atomes de chlore, et le produit cède 6 atomes d'hydrogène et 6 atomes de chlore à l'état d'acide hydrochlorique. Il est fort probable que la position des molécules de carbone et d'oxygène est la même dans l'acide chloracétique et dans l'acide acétique, de la même manière que dans l'acide nitrobenzoïque la position des éléments qui restent après l'élimination des 2 atomes d'hydrogène est la même que dans l'acide benzoïque. On peut admettre que les 4 atomes d'oxygène se placent d'un côté de la molécule hydrocarbonée de l'acide acétique, et les 12 atomes de chlore de l'autre côté.

Dans beaucoup d'éthers composés il n'y a que le terme électro-positif qu'ils renferment qui s'unisse au chlore, et cela dans le rapport de 1 atome de matière organique pour 8 atomes de chlore. Le produit cède 4 atomes d'hydrogène et 4 atomes de chlore à l'état d'acide hydrochlorique, et le corps qui reste en combinaison avec l'acide renferme alors

$$C^8 \begin{matrix} H^6 \\ Cl^4 \end{matrix} O.$$

Ce corps, quant à la position de ses éléments, présente le même rapport avec l'acide qui y est uni que celui qu'on observe dans les nitrobenzoates ou les chloracétates entre l'acide et sa base.

L'éther hydrochlorique de l'alcool et de l'esprit de bois forme, ainsi que l'éther ordinaire, les combinaisons chlorées les plus nombreuses. On n'est pas encore parvenu à unir ces substances au chlore sans les décomposer, comme c'est le cas pour la benzoïne et la naphtaline; mais on voit constamment agir 2 atomes doubles de chlore, dont la moitié s'unit à 1 atome double d'hydrogène et se sépare, tandis que l'autre moitié prend la place de l'hydrogène enlevé.

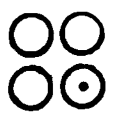
Si le chlore occupe le même espace que l'hydrogène qu'il remplace, il faut que ces combinaisons, n'importe qu'elles renferment du chlore ou de l'hydrogène, présentent la même forme cristalline. Peu d'entre elles s'obtiennent à l'état cristallisé, et jusqu'à présent on n'a déterminé la forme que de l'oxaméthane et du chloroxaméthane. Les angles des faces terminales sont les mêmes dans ces deux combinaisons, mais leurs faces latérales ne s'accordent pas; toutefois on peut ramener les unes aux autres. Comme une parfaite coïncidence est exigée pour les corps isomorphes, on ne saurait encore décider si l'isomorphisme a réellement lieu pour ces deux combinaisons.

Par *ses types chimiques* et *sa théorie des substitutions*, M. Dumas a particulièrement fixé l'attention des chimistes sur les réactions du chlore et des combinaisons hydrogénées; il a provoqué ainsi la découverte d'un grand nombre de substances intéressantes que nous ont fait connaître MM. Dumas lui-même, Regnault, Malaguti, Laurent et d'autres chimistes.

M. Dumas entend par TYPE CHIMIQUE la réunion d'un certain nombre d'éléments dont chacun peut être successivement déplacé par un autre élément, de n'importe quelle

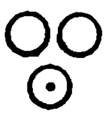
nature, jusqu'à ce qu'il ne s'y trouve plus aucun des atomes primitifs. Cependant la position relative des éléments demeure la même, et c'est là ce qui caractérise les types; ainsi dans l'éther, dans l'éther hydrochlorique de l'esprit de bois et de l'alcool, on peut successivement remplacer 1 atome double d'hydrogène par 1 atome double de chlore. Si, d'après M. Dumas, on enlève 1 atome dans un type sans le remplacer, les atomes restants ne peuvent pas conserver leur position primitive, et il se produit alors un nouveau type.

Voici, par exemple, un type composé de 4 atomes :



dont l'un ⊙ est du carbone et les trois autres de l'hydrogène. L'hydrogène peut être remplacé par 1 atome de chlore, de brome, d'iode, etc., mais la position relative des éléments n'est pas changée.

Si l'on enlève 1 atome d'hydrogène sans le remplacer, il se produit une lacune que les atomes restants tendront à remplir, en vertu de leur attraction; il se formera alors un nouveau type,



et dans celui-ci on pourra, comme dans le type précédent, remplacer les atomes d'hydrogène par du chlore, du brome, etc.

Le remplacement de l'hydrogène par le chlore, atome à atome, est un fait acquis à la science, et il est probable que la position relative des éléments d'une combinaison exerce une influence très-grande sur le mode de décomposition qu'elle éprouve, ainsi que sur les produits qui doivent en résulter. Dans les combinaisons organiques que l'on ne peut pas obtenir par l'union directe de leurs éléments, mais seulement par des transmutations et des métamorphoses de

substances renfermant les mêmes éléments, cette influence doit être encore plus sensible que dans les combinaisons minérales.

Si tous les atomes d'une combinaison pouvaient être remplacés par d'autres de n'importe quelle nature, cela serait en contradiction flagrante avec la loi d'affinité chimique qu'on considère comme fondamentale dans les combinaisons minérales. Mais ce point n'a encore été prouvé par aucun fait, et l'on n'est pas encore parvenu à remplacer le carbone par du chlore ou par des corps analogues. Aussi, si cela était vrai, on obtiendrait pour chaque type une combinaison composée d'atomes similaires, par conséquent composée uniquement d'atomes de chlore, qui tiendraient ensemble par leur groupement.

Les corps dont nous avons parlé plus haut permettent de voir de quelle manière le chlore remplace l'hydrogène. Ainsi la benzine, étant un corps électro-positif, se combine avec les acides, avec le chlore et avec le brome; la naphtaline se comporte de la même manière. Si, dans la transformation du chlorure de naphtaline en chloro-naphtalase, 1 atome double d'hydrogène et 1 atome double de chlore se séparent, et que 1 atome double de chlore se mette à la place de l'hydrogène éliminé, il se peut que le chloronaphtalase ait la même forme que la naphtaline, si toutefois la molécule de chlore a la même dimension que la molécule d'hydrogène. Mais malgré cela le chlore y est électro-négatif et se trouve combiné avec les autres atomes qui forment un groupe électro-positif. Dans le nitro-naphtalase, Az^2O^4 se trouve à la place des 2 atomes d'hydrogène éliminés. Ces Az^2O^4 occupent sans contredit un plus grand espace que l'atome double d'hydrogène, mais néanmoins ils peuvent, par leur groupement, maintenir la position primitive des autres éléments.

Sur un nouvel oxacide du soufre;

PAR M. LANGLOIS.

Dans une Note présentée à l'Académie des Sciences, et insérée dans le tome X des *Comptes rendus*, j'annonce que je parviens à isoler l'acide hyposulfureux en traitant l'hyposulfite de potasse par l'acide perchlorique. Une étude plus complète de cet hyposulfite m'a démontré que son acide a une composition qui n'est pas celle admise pour l'acide hyposulfureux. Comme ce sel prend naissance de diverses manières, je crois devoir indiquer le moyen que j'emploie pour l'obtenir. Je prépare d'abord du bisulfite de potasse, en faisant arriver un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de potasse pur. La saturation est achevée lorsque le dégagement d'acide carbonique cesse, et que le gaz sulfureux s'échappe en grande quantité. La liqueur renferme alors beaucoup de cristaux de bisulfite de potasse, et ne contient pas de sulfate si l'acide sulfureux a été bien lavé avant d'atteindre la solution de carbonate de potasse. Les cristaux de bisulfite et le liquide au milieu duquel ils se trouvent sont introduits avec de la fleur de soufre dans un ballon placé sur un bain de sable dont la température doit être peu élevée, afin d'éviter que la liqueur n'entre en ébullition. A ce degré de chaleur l'hyposulfite, loin de se former, se décomposerait. Au bout de trois ou quatre jours le sulfite est ordinairement transformé en hyposulfite. Pendant cette réaction il se dégage du gaz acide sulfureux, il se forme un peu de sulfate; la liqueur prend une teinte jaunâtre qui disparaît au moment où le nouveau sel est complétement formé, ce qui fournit un signe certain pour mettre fin à l'opération. Le liquide, filtré chaud, se

trouble par le refroidissement, devient légèrement laiteux, et produit des cristaux d'hyposulfite recouverts d'un peu de soufre. Pour débarrasser les cristaux du soufre qui les recouvre, et d'une petite proportion de sulfate de potasse, on les fait dissoudre à l'aide d'une douce chaleur dans la plus faible quantité possible d'eau distillée ; la dissolution filtrée ne se trouble plus, et donne bientôt naissance à de très-beaux cristaux prismatiques. Pour préparer l'hyposulfite de potasse, j'ai donc suivi à peu près les indications données par les auteurs ; cependant le sel que j'obtiens a des caractères particuliers qui sont restés inconnus. Dissous dans l'eau, il n'est pas décomposé à la température ordinaire par les acides étendus. A l'état solide il n'est même pas altéré par l'acide chlorhydrique concentré. Chauffé jusqu'au rouge, il donne pour résidu du sulfate neutre de potasse. L'air ne lui fait éprouver aucun changement. Au contraire, l'hyposulfite de potasse décrit dans les ouvrages de chimie est toujours décomposé par les acides affaiblis ; la chaleur le transforme en sous-sulfate, et exposé à l'air il en attire l'humidité.

La cause qui produit une différence si grande dans les propriétés de deux sels, censés de même nature, devait être recherchée. J'ai eu l'espoir de la découvrir en faisant l'analyse du nouvel hyposulfite. Puisque ce sel, par la calcination, donne pour résidu du sulfate neutre sans sulfure, il paraissait probable que son acide contenait au moins 3 atomes d'oxyde, et par conséquent 3 atomes de soufre. La constitution d'un pareil acide a déjà été indiquée par M. Berzélius dans son Mémoire sur les sulfites (1). Pour reconnaître s'il en était ainsi, 100 parties d'hyposulfite de potasse sec furent chauffées jusqu'au rouge ; elle ont perdu 35,64 et ont laissé 64,46 de sulfate de potasse qui contiennent 29,56 d'acide sulfurique. Cette proportion d'acide

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XX, page 116.

unie à la baryte formerait 86 de sulfate. 100 autres parties du même sel, dissoutes dans l'eau et soumises à l'action d'un courant de chlore, ont donné, traitées par le chlorure de barium, 250 parties de sulfate de baryte. Cette proportion de sulfate de baryte renferme une quantité d'acide sulfurique à peu près trois fois plus grande que celle qui existe dans le sulfate de potasse provenant de la calcination de 100 parties d'hyposulfite. La petite différence en moins tient sans doute à ce qu'un peu de sulfate de baryte est dissous par les lavages. Cette première expérience, répétée plusieurs fois, et toujours avec le même résultat, tend déjà à prouver que l'acide de cet hyposulfite contient trois proportions de soufre. Pour faire avec succès cette opération j'ai essayé l'emploi de divers agents oxydants : ceux qui semblent convenir le mieux, dans cette circonstance, sont le chlore et l'eau régale.

Dulong ayant établi la composition de l'acide hypophosphoreux en le transformant en acide phosphorique par le chlore, j'ai cru devoir employer le même moyen pour déterminer la constitution du nouvel acide hyposulfureux. Il faut prendre deux petits flacons de même capacité, l'un rempli à moitié d'eau distillée, l'autre contenant un volume semblable de solution d'hyposulfite. Le poids du sel dissous doit être connu. On fait arriver dans les deux flacons un courant de chlore bien lavé; le gaz passe d'abord dans le flacon contenant l'eau pure et ensuite dans celui qui renferme la dissolution saline. L'expérience est terminée lorsque les liquides ont tous deux une couleur jaune verdâtre. Dulong conseille, pour doser l'acide chlorhydrique, dont la quantité doit correspondre à celle de l'oxygène, de soumettre les deux liqueurs chlorées à l'action de l'acide hyponitrique, qui fait passer le chlore à l'état d'acide chlorhydrique. La quantité d'acide du premier flacon, indiquée par le nitrate d'argent, est défalquée de celle qui existe dans le second. L'acide chlorhydrique

excédant contenu dans le dernier flacon fait connaître la proportion d'oxygène qui s'est ajoutée à celle qui existe déjà dans l'acide hyposulfureux. Cette méthode conduit à des résultats assez satisfaisants, mais moins parfaits que ceux obtenus en absorbant le chlore au moyen du mercure pur. De cette manière l'expérience est facile; on se débarrasse entièrement du chlore sans enlever l'acide chlorhydrique. Après l'action du mercure sur le chlore du premier flacon, le liquide restant précipite à peine par le nitrate d'argent, et la quantité de chlorure formée peut être négligée sans inconvénient. Ainsi l'opération consiste, afin d'apprécier exactement le rapport de l'oxygène au soufre dans l'acide hyposulfureux, à dissoudre 1 gramme d'hyposulfite de potasse dans environ 100 grammes d'eau distillée, et à faire passer dans la liqueur le gaz chloré lavé. Si la dissolution saline était plus concentrée, le chlore développerait de la chaleur et la réaction serait trop vive. Le mercure employé en grand excès s'empare, à la température ordinaire, de tout le chlore sans agir sur l'acide chlorhydrique. On filtre pour séparer le mercure et le protochlorure; la liqueur claire est privée d'abord de l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, et traitée ensuite par le nitrate d'argent. Le poids du chlorure d'argent desséché indique la quantité de chlore provenant de l'acide chlorhydrique, et fait connaître aussi la proportion d'oxygène qui s'est portée sur l'hyposulfite pour le faire passer à l'état de sulfate. La moyenne de plusieurs expériences a donné, pour 100 parties d'hyposulfite, chlorure d'argent, 410 parties, dans lesquelles la quantité de chlore équivaut à 22 parties d'oxygène. Nous avons déjà vu que le même poids d'hyposulfite oxydé produit par la baryte 250 parties de sulfate qui contiennent acide sulfurique 86 parties. Dans ce nombre le soufre est à l'oxygène comme 34,50 est à 51,50. En déduisant de ces 51,50 d'oxygène 22 parties qui ont été fournies par l'eau, il en reste encore 28,50.

Ainsi l'expérience démontre que dans 100 parties d'hyposulfite de potasse le soufre est à l'oxygène dans le rapport de 34,50 à 28,50. Ces nombres, transformés en atomes, donneraient 3 atomes de soufre et 5 atomes d'oxygène. Ce résultat nous a conduit à chauffer l'hyposulfite, de manière à recueillir et à peser tous les produits. 100 parties furent introduites dans un petit tube de verre scellé à une de ses extrémités, et muni à l'autre extrémité d'un tube recourbé destiné à porter les gaz dans un tube gradué plein de mercure. Par la chaleur il se dégage 23,76 d'acide sulfureux, 11,88 de soufre deviennent libres, et il reste 64,36 de sulfate neutre de potasse. Comme on le voit, le soufre de l'acide de cet hyposulfite se sépare, dans cette expérience, en trois parties égales que l'on retrouve dans l'acide sulfureux, l'acide sulfurique et à l'état de liberté. D'où il suit que la composition de ce sel peut être représentée par 1 atome d'oxyde de potassium, 1 atome d'acide sulfurique, 1 atome d'acide sulfureux et 1 atome de soufre = KO, SO^3, SO^2, S.

Formule KO, S^3O^5.

Composition :

1 at. d'oxyde de potassium.....	589,92	34,84
1 at. d'acide....................	1103,48	65,16
1 at. de sel.....................	1693,40	100,00

D'après sa composition, ce nouvel acide pourrait être considéré comme formé d'acide sulfurique et d'acide hyposulfureux ordinaire = $SO^3 + S^2O^2$, ou bien encore d'acide hyposulfurique et de soufre = $S^2O^5 + S$. Ses propriétés nous déterminent à nous arrêter à cette dernière supposition, et à proposer de lui donner provisoirement le nom d'acide *sulfhyposulfurique*, et de désigner ses combinaisons salines par le nom de *sulfhyposulfates*.

La composition du sulfhyposulfate de potasse étant parfaitement connue, il devient facile de se rendre compte de ses diverses propriétés; mais ce qui paraît offrir plus de diffi-

culté, c'est de bien comprendre par quelle réaction ce sel se forme quand le bisulfite potassique et le soufre sont en présence. Quoiqu'il se dégage de l'acide sulfureux pendant l'opération, il est présumable cependant qu'un excès de cet acide contribue à la création du nouveau sel. Le sulfite neutre de potasse, au contact du soufre, ne se comporte sans doute pas comme le bisulfite. Chose fort remarquable, c'est que 2 atomes de bisulfite représentent 1 atome de sulfhyposulfate et 1 atome de sulfate de potasse, sels qui prennent naissance simultanément lorsque le soufre est en présence du bisulfite. Le rôle du soufre serait peut-être mieux apprécié en le faisant agir sur le bisulfite sans le contact de l'air.

Il existe dans les propriétés du sulfhyposulfate de potasse cristallisé et du liquide au milieu duquel les cristaux se produisent, des différences dont il est difficile de reconnaître la cause. Le liquide est décomposé par les acides étendus, tandis que la dissolution des cristaux n'est pas altérée par les mêmes acides. J'avais cru d'abord, comme il se dépose toujours un peu de soufre pendant la cristallisation, que les cristaux et le liquide n'avaient pas la même composition. Il n'en est rien: leur analyse a donné un résultat semblable. Pour analyser le liquide avec succès, on est obligé d'enlever par la baryte l'acide sulfurique du sulfate de potasse mêlé au sulfhyposulfate. Le sulfhyposulfate restant est transformé en sulfate par un courant de chlore; l'excès de ce gaz est absorbé par du mercure. La liqueur filtrée est traitée successivement par le nitrate de baryte pour doser l'acide sulfurique, et par le nitrate d'argent, afin de connaître le poids de l'acide chlorhydrique.

Dans le sulfhyposulfate cristallisé comme dans le sulfhyposulfate liquide, on trouve que le soufre et l'oxygène sont dans le rapport de 34,50 à 28,50. La stabilité de ce nouveau sel paraît donc commencer au moment où la cristallisation s'opère. La liqueur saline évaporée dans le vide

produit un sel dont la dissolution est aussi facilement décomposée par les acides. On remarque une propriété semblable dans l'iodate de soude, dont la solution aqueuse ne résiste bien aux acides que lorsque le sel a existé sous la forme de cristaux.

Les cristaux de sulfhyposulfate de potasse sont des prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres. Leur saveur est légèrement salée et amère ; l'air ne les altère pas. Chauffés ils se décomposent, de l'acide sulfureux se dégage, du soufre devient libre, et il reste du sulfate neutre. Ils sont sans action sur le papier bleu de tournesol et sur le sirop de violettes. L'eau les dissout facilement : la dissolution se décompose d'autant plus promptement que la température est plus élevée ; elle exhale une odeur d'acide sulfureux, et laisse déposer du soufre. Un courant électrique transforme cette dissolution en sulfate acide de potasse. Le sulfhyposulfate de potasse est insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré agit vivement sur lui ; il développe du calorique, met en liberté du soufre et de l'acide sulfureux. L'acide nitrique ne réagit pas moins fortement ; du soufre et des vapeurs nitreuses apparaissent en même temps. Les acides chlorhydrique, chlorique et iodique sont sans action. L'acide hyperchlorique enlève la base et isole l'acide sulfhyposulfurique.

Le sulfhyposulfate pur sans trace de sulfate de potasse ne précipite pas les dissolutions des sels de chaux, de strontiane, de baryte, de fer, de zinc, de magnésie, d'alumine, de cobalt, de nickel et d'urane. Il décolore le sulfate rouge de manganèse, mais n'agit pas sur la solution de sulfate de cuivre. Il précipite en noir les sels de protoxyde de mercure, et en blanc les sels de bioxyde. Le premier précipité est formé de sulfure de mercure et le second de sulfate de protoxyde. Il produit dans la dissolution de nitrate d'argent une précipité blanc jaunâtre qui ne tarde pas à passer au noir. Le nitrate et l'acétate de plomb ne

sont pas précipités par le sulfhyposulfate de potasse. L'acide de ce nouveau sel ne pourrait donc pas être isolé au moyen du procédé indiqué par M. Persoz, dans le tome X des *Comptes rendus*, 1er semestre 1840.

Quand on compare les propriétés du sulfhyposulfate de potasse avec celles d'un hyposulfate, on remarque qu'il existe entre ces sortes de composés une grande analogie. Le premier sel n'est qu'un hyposulfate contenant de plus 1 atome de soufre.

Je crois devoir rappeler ici quelques-uns des caractères de l'acide sulfhyposulfurique. Il est liquide, incolore, inodore; sa saveur est acide, légèrement astringente et amère. On ne peut l'avoir entièrement pur qu'immédiatement après sa séparation de la potasse. Pendant sa concentration dans le vide de la machine pneumatique, il se produit un peu d'acide sulfureux; une faible quantité de soufre se dépose, et de l'acide sulfurique s'ajoute à la portion d'acide non altérée. La présence de l'acide sulfurique explique pourquoi l'acide sulfhyposulfurique précipite toujours les dissolutions des sels de baryte et de plomb. Quoique cet acide tende constamment à se détruire, on peut cependant le conserver fort longtemps; nous en possédons qui est préparé depuis dix-huit mois. Ses réactions sont presque semblables à celles du sulfhyposulfate de potasse; il se décompose aussi par la chaleur en acide sulfureux, soufre et acide sulfurique. Les acides chlorique et iodique, qui sont sans action sur le sulfhyposulfate de potasse, réagissent promptement sur l'acide libre.

Il serait important de rechercher maintenant si l'hyposulfite de potasse, quelle que soit son origine, a toujours la même composition.

En terminant nous rappellerons les faits principaux.

Le bisulfite de potasse, traité par le soufre à une douce chaleur, produit un hyposulfite dont la nature n'avait pas été reconnue.

Cet hyposulfite, que nous désignons sous le nom de *sulf-hyposulfate*, a des propriétés caractéristiques.

Exposé à l'action de la chaleur, de l'acide sulfureux se dégage, du soufre devient libre, et il reste du sulfate neutre de potasse;

Il ne précipite pas les dissolutions des sels de plomb et de baryte ;

Son acide peut être isolé au moyen de l'acide hyperchlorique.

L'acide sulfhyposulfurique se distingue de tous les autres acides du soufre, par la propriété de se changer en acide sulfureux, acide sulfurique et en soufre sous l'influence de la chaleur.

Observations sur la Note de M. Langlois;

PAR M. J. PELOUZE.

En me communiquant la Note précédente, lors de mon passage à Strasbourg, dans le courant du mois d'août dernier, M. Langlois me remit un échantillon de son nouveau sel de potasse, en me priant d'en répéter l'analyse, ce que je fis quelques jours après, dans le laboratoire de Giessen, en présence de M. Liebig.

Le sel que M. Langlois appelle *sulfhyposulfate de potasse* possède toutes les propriétés que lui a assignée ce chimiste. Lorsqu'il est bien pur il ne trouble pas, au moins immédiatement, une dissolution *froide* de chlorure de barium; mais opère-t-on dans des liqueurs chaudes, on remarque aussitôt un précipité qui devient plus considérable encore par l'ébullition. Cette circonstance tient à ce que le sulfhyposulfate se décompos dans l'eau bouillante en soufre, en acide sulfureux et en sulfate de potasse; elle

explique pourquoi il faut éviter une température trop élevée dans la préparation de ce nouveau sel, et pourquoi il est difficile de l'obtenir sans mélange de sulfate de potasse.

Le sulfhyposulfate de potasse est anhydre. Il est inaltérable à la température ordinaire, mais à une chaleur bien inférieure à celle du rouge obscur il se décompose en soufre, en acide sulfureux et en sulfate de potasse parfaitement blanc et pur. En partant de la composition équivalente

$$KOS^3O^5 = KOSO^3, SO^3,$$

100 parties de sel de M. Langlois représentent 64,57 de sulfate de potasse ; une première expérience m'en a donné 64,30, et une seconde faite sur un autre échantillon, 64,66. Il paraît donc bien certain que la formule KOS^3O^5 est exacte ; elle seule d'ailleurs explique les réactions de l'acide sulfhyposulfurique.

Cet acide ne se forme pas seul par l'action du soufre sur les sulfites neutres et sur les bisulfites alcalins ; il est accompagné d'une quantité plus ou moins considérable d'hyposulfite. Dans les liqueurs qui ont été portées à l'ébullition, on trouve constamment un sulfate. J'ai indiqué l'origine de ce sel : il provient de la destruction du sulfhydrosulfate ; mais cette origine n'est pas la seule, car les hyposulfites bouillis avec du soufre décomposent l'eau, dégagent de l'hydrogène sulfuré, et se changent en sulfates.

J'ai essayé, mais vainement, d'obtenir l'acide hyposulfureux pur avec les hyposulfites. L'hyposulfite de plomb ($PbOS^2O^2$), délayé dans l'eau, a été traité à la température de la glace fondante, par de l'hydrogène sulfuré. Dans une expérience l'hydrogène sulfuré était en excès, dans l'autre c'était le sel de plomb. Une autre fois l'hyposulfite de plomb en léger excès a été décomposé par l'acide sulfurique très-étendu d'eau et froid. Toujours l'acide hyposulfureux a manifesté des signes non équivoques de décomposition,

dès le commencement même de la réaction. Les liqueurs contenaient bien, il est vrai, une quantité assez considérable de cet acide, mais sa destruction faisait des progrès très-rapides.

L'acide sulfhyposulfurique lui-même n'est guère plus stable, et c'est à peine si l'on peut dire qu'on le connaît à l'état de liberté. Il se comporte comme s'il était réellement composé d'acide hyposulfureux et d'acide sulfurique, et sous ce rapport, comme sous celui de sa capacité pour les bases, il ressemble à l'acide hyposulfurique qui se décompose, pendant sa concentration, en acides sulfureux et sulfurique.

En décomposant par le carbonate de potasse les sels de zinc qui proviennent de la dissolution de ce métal dans l'acide sulfureux, et évaporant au contact de l'air les liqueurs filtrées, on obtient une grande quantité de petites lames rhomboédriques brillantes, légèrement efflorescentes, que j'ai reconnues pour du sulfate neutre de potasse contenant 1 équivalent d'eau de cristallisation. Dissous dans l'eau bouillante, il se change complétement en sulfate de potasse ordinaire. Je parlerai plus au long de ce sel dans un prochain Mémoire sur les hyposulfites.

Sur le poids atomique du carbone;

PAR MM. REDTENBACHER ET J. LIEBIG.

(Extrait.)

Plusieurs procédés peuvent être employés pour la détermination du poids atomique du carbone.

La voie directe, c'est-à-dire la combustion d'un poids connu de carbone pur et la détermination de la quantité d'acide carbonique produit, est d'autant moins propre à décider la question qui concerne le véritable poids atomique du carbone, que l'acide carbonique nécessite, pour être recueilli, un appareil compliqué dont l'emploi atténue

nécessairement la confiance qu'on pourrait avoir dans les expériences. En effet, il faut songer qu'alors même qu'on emploie plusieurs grammes de carbone, les différences varient toujours de 8 à 10 milligrammes, et un appareil compliqué ne porte donc déjà en lui aucune garantie d'exactitude. Nous avons donc eu recours à un autre moyen, c'est-à-dire à celui qui est reconnu pour être le plus exempt d'erreurs et le plus sûr.

On sait qu'on peut déterminer avec beaucoup d'exactitude le poids atomique de beaucoup de combinaisons organiques, et notamment d'acides, en cherchant le rapport dans lequel elles s'unissent à l'oxyde d'argent, ou, si l'on veut, à l'argent métallique. Les acides organiques renferment plusieurs atomes de carbone, unis à certaines proportions d'oxygène et d'hydrogène que l'on peut déterminer avec la plus grande facilité. Il est évident que, si les formules de ces acides sont connues, on obtient une somme d'atomes de carbone, en déduisant du poids atomique de ces acides déterminé au moyen du sel d'argent, le nombre des atomes d'hydrogène et d'oxygène qu'ils renferment. La somme de ces atomes de carbone doit être un multiple en nombres entiers du poids atomique adopté jusqu'à présent, si ce poids est exact ; ou bien elle doit présenter une différence qui exprime de combien ce poids s'éloigne du poids véritable.

Il n'y a aucun corps dont l'atome soit mieux connu et qui ait été déterminé avec plus de rigueur que celui de l'argent; l'emploi que M. Gay-Lussac en fait dans ses essais par la voie humide, doit être considéré comme une vérification journalière de son exactitude (1).

Pour ce qui est de l'hydrogène, on est tout au plus fondé à croire que son atome est un peu plus petit qu'on ne l'a

---

(1) On confond ici la certitude que nous avons touchant la composition du chlorure d'argent avec la confiance que peut nous inspirer le poids atomique de l'argent.

Le poids atomique de l'argent suppose celui du chlore exact; celui-ci est fondé à son tour sur celui du potassium.

De telle sorte que pour savoir combien le carbone prend d'oxygène pour former l'acide carbonique, MM. R. et L. veulent qu'on cherche dans quels rapports s'unissent l'oxygène et le potassium, le potassium et le chlore, le chlore et l'argent, l'argent et le carbone ; quatre opérations qui nous paraissent moins simples et moins sûres qu'une pesée à la balance de Fortin.

Nous demeurons parfaitement convaincus que le poids atomique du carbone est représenté par 75. (R.)

admis jusqu'à présent, car voici les nombres qui ont été obtenus dans les trois dernières analyses de l'eau faites par MM. Berzélius et Dulong :

Oxygène.......	88,942	88,809	88,954
Hydrogène.....	11,058	11,191	11,046

Si l'on prend pour atome de l'hydrogène le nombre 6,2398, les limites extrêmes des erreurs se trouvent entre 6,3055 et 6,2085 (1). La différence entre ces deux derniers nombres est de 0,0970 : dans l'un des cas elle porterait l'atome du carbone de 76,437 à 76,534 ; dans l'autre elle le mettrait à 76,34. Si l'on prend la moyenne 6,2398, les limites d'erreur dans les déterminations du carbone roulent sur la seconde décimale.

La méthode que nous avons choisie permet de déterminer le poids atomique du carbone dans l'état où il se trouve engagé dans les combinaisons organiques ; elle exige trois pesées : 1° celle du vase où l'on veut brûler le sel, 2° celle du sel d'argent, 3° celle du résidu d'argent métallique. Pendant ces trois pesées on ne change pas d'appareil, on le fait avec un seul et même vase en porcelaine dont le poids ne peut pas varier. La pression atmosphérique et l'état hygrométrique de l'air n'ont aucune influence sur la pesée ; le résidu n'attire pas l'humidité.

La seule précaution qu'il s'agisse de bien observer, c'est, bien entendu, de prendre toujours un sel parfaitement pur et exempt d'eau hygroscopique.

Il n'y a que peu de sels d'argent qui conviennent bien à ces déterminations ; pour les expériences suivantes nous avons employé l'*acétate*, le *tartrate*, le *paratartrate* et le *malate* d'argent. Ces sels ont été convenablement purifiés et séchés. Après leur calcination, on s'est assuré chaque fois de l'absence du carbure d'argent en dissolvant le résidu dans l'acide nitrique affaibli. Enfin on a encore eu la précaution de faire la moitié des expériences avec des sels provenant de diverses préparations.

Voici le tableau de nos expériences :

---

(1) MM. R. et L. ne se sont pas aperçus que MM. Berzélius et Dulong, en pesant l'eau produite dans leurs expériences, ont oublié d'ajouter à son poids le poids de l'air qu'elle déplaçait, ce qui fait que le poids atomique de l'hydrogène, au lieu d'être un peu plus petit que 6,2398, doit être un peu plus fort. (R.)

NUMÉROS	POIDS du sel en gramme.	POIDS de l'argent en gram.	ARGENT en centièmes	OXYDE d'argent en centièmes	ACIDE en centièmes	POIDS atomique du sel.	SOMME des 4 atomes de carbone.	POIDS atomique du carbone.
				Acétate d'argent.				
1	4,8735	3,1490	64,615	69,396	30,604	2091,790	302,745	75,686
2	7,5870	4,9030	64,624	69,402	30,598	2091,504	302,458	75,615
3	6,4520	4,6950	64,623	69,405	30,595	2091,511	302,465	75,616
4	5,7905	4,7415	64,614	69,395	30,605	2091,804	302,758	75,689
5	4,1000	7,6490	64,610	69,390	30,610	2091,952	302,905	75,726
Moyennes .	28,803	18,6125	64,618	69,399	30,601	2091,680	302,634	75,658
				Tartrate d'argent.				
1	3,8400	2,2770	59,297	63,684	36,316	2279,390	302,824	75,706
2	2,7597	1,6365	59,299	63,688	36,312	2279,290	302,704	75,676
3	3,2356	1,9183	59,287	63,674	36,326	2279,757	303,185	75,799
4	5,4217	3,2147	59,293	63,682	36,318	2279,530	302,964	75,741
5	0,9630	0,5710	59,293	63,681	36,319	2279,505	303,939	75,735
Moyennes..	16,220	9,6175	59,294	63,682	36,318	2279,491	302,925	75,731
				Paratartrate d'argent.				
1	5,2640	3,1210	59,290	63,676	36,320	2279,670	303,104	75,776
2	9,2568	6,4945	59,292	63,679	36,321	2279,561	302,994	75,749
3	4,6730	2,7705	59,287	63,674	36,326	2279,751	303,184	75,796
4	1,6320	0,9675	59,283	63,670	36,330	2279,920	303,354	75,838
5	6,5979	3,9113	59,284	63,671	36,329	2279,890	303.325	75,831
Moyennes.	27,4334	16,2648	59,287	63,675	36,325	2279,711	303,145	75,786
				Malate d'argent.				
1	6,8730	4,2610	61,996	66,583	33,417	2180,141	303,575	75,894
2	4,2635	2,6440	62,015	66,604	33,39[illegible]	2179,480	302,924	75,731
3	4,4305	2,7495	62,059	66,651	33,349	2177,951	301,385	75,346
4	5,6490	3,5030	62,011	66,599	33,301	2179,621	303,054	75,764
5	4,6820	2,9015	61,972	66,557	33,443	2181,011	304,444	76,111
Moyennes. .	25,898	16,059	62,009	66,597	33,403	2179,707	303,141	75,785

Il est aisé de voir que nos résultats s'accordent, quant au rapport de l'acide et de l'oxyde, jusqu'à la troisième décimale, et même quelquefois jusqu'à la quatrième décimale, et il nous semble qu'on n'aurait pas pu faire un meilleur choix parmi les sels d'argent; car le rapport de l'oxygène, dans nos quatre sels, est tout aussi différent que celui de l'hydrogène; si l'hydrogène avait causé une erreur, elle n'aurait certainement pas échappé à l'observation.

L'oxygène se trouve dans l'acide acétique, l'acide malique, l'acide tartrique et l'acide paratartrique, comme les nombres 3:4:5; l'hydrogène y est comme 4:6.

Quant à un mélange de sels étrangers dans les produits analysés, il est impossible, si l'on considère la coïncidence de nos résultats. Mais nous avons encore d'autres preuves directes de leur exactitude : ce sont les nombres que M. Berzélius a obtenus dans ses analyses de tartrate et de paratartrate de plomb. Les voici :

75,936
76,003
75,6014
75,606
75,711

Le résultat de nos analyses de l'acétate, du tartrate, du paratartrate et du malate d'argent, donne pour la moyenne des cinq expériences :

Acétate................	75,658
Tartrate...............	75,731
Paratartrate...........	75,786
Malate.................	75,785

En comparant entre elles nos expériences séparément, on remarque que les poids atomiques donnés par un même sel s'accordent mieux entre eux que les moyennes déduites des analyses des divers sels.

Il faut attribuer ce fait à la différence du poids spécifique de ces sels : on les avait pesés dans l'air, et non pas dans le vide; suivant leur plus ou moins grande densité, ils devaient déplacer des volumes d'air différents.

En faisant donc les corrections en conséquence, on trouve les rapports que voici :

Acétate......	75,804
Tartrate.....	75,861
Paratartrate..	75,908
Malate......	75,843
Moyenne...	75,854

En multipliant l'atome du carbone, tel que nous venons de l'établir par la densité de l'oxygène 75,854 $\times$ 1,1026, on obtient pour le poids hypothétique d'un volume de vapeur de carbone........................ 0,83636

En y ajoutant 2 volumes d'oxygène..... 2,20520

$$\frac{3,04156}{2}$$

On a pour la densité du gaz carbonique le nombre 1,521.

Or, on retrouve par des pesées directes :

	Densité de l'acide carbonique.	Poids atomique calculé.
Biot et Arago.......	1,519	75,530
Berzélius et Dulong...	1,524	76,437
		Obtenu par l'expérience.
Calculé d'ap. les anal. précéd.	1,521	75,854

Nous considérons, comme une nouvelle garantie de l'exactitude de notre poids atomique, cette circonstance que nos résultats tiennent le milieu entre ceux qu'avaient obtenus ces quatre habiles expérimentateurs (1). Toute espèce

(1) La densité de l'acide carbonique est égale au moins à 1,528; celle de l'oxygène ne peut être moindre de 1,106; enfin, l'acide carbonique n'obéit pas à la loi de Mariotte. Les calculs de MM. R. et L. sont donc inadmissibles. (R.)

de doute à cet égard doit se dissiper, si l'on songe que ce poids atomique explique d'une manière fort naturelle les différences que l'on a observées dans les analyses organiques.

NOTE

Sur la décomposition du bioxalate d'ammoniaque par la chaleur, et les produits qui en résultent (1);

PAR M. BALARD,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Les principaux phénomènes qui accompagnent la décomposition de l'oxalate d'ammoniaque par le feu sont aujourd'hui bien connus des chimistes. M. Dumas, en 1830, a publié sur ce sujet un travail d'un haut intérêt; mais quoique la découverte si remarquable de l'oxamide eût fait pressentir combien pourrait être fructueux pour la science l'examen attentif de l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux à acides organiques, peu de travaux ont été cependant dirigés dans ce sens, et si le groupe des composés dont l'oxamide est le type s'est successivement accru, c'est dans des circonstances tout autres que l'étude de l'action du feu sur les sels ammoniacaux correspondants, qu'ils ont été acquis à la science.

Cette étude trop négligée paraît cependant devoir tenir ce que promettait la découverte de l'oxamide, et être apte à devenir une source féconde en composés azotés nouveaux. M. Vöhler, tout récemment, a déterminé l'action de la chaleur sur le mellitate d'ammoniaque, et l'existence du paramide et de l'acide euchronique a été le résultat de ses intéressants travaux. Il y a quelque temps que je me suis occupé moi-même de l'action du feu sur le bioxalate d'ammoniaque. Cette étude m'a permis aussi de faire quelques

(1) Extr. des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 373.

observations nouvelles et de constater la production d'un acide particulier qui offre un exemple non douteux de l'existence des amides acides.

Quand on expose le bioxalate d'ammoniaque cristallisé à l'action de la chaleur ménagée par l'emploi du bain d'huile, le sel, qui d'abord s'effleurit ou éprouve la fusion aqueuse, selon qu'il a retenu en cristallisant une plus ou moins grande quantité d'eau, perd cette eau et commence à se fondre de la fusion ignée, et à se décomposer quand le thermomètre plongé dans le bain indique une température de 220 à 230°. Cette fusion ne s'observe d'abord que sur les portions du sel voisines des parois de la cornue, et l'on conçoit que la chaleur ne se propageant que lentement dans cette masse peu conductrice, mettrait beaucoup de temps à atteindre les parties centrales et n'en élèverait ainsi les divers points qu'à des températures très-inégales. Mais si par l'ouverture supérieure de la cornue, qu'il faut avoir le soin de choisir tubulée, on opère le mélange de la portion du sel qui est déjà fondue avec celle qui ne l'est pas encore, la totalité se ramollit bientôt et forme une masse d'abord presque fluide, ensuite pâteuse, qui se boursoufle fortement à la suite d'un dégagement gazeux abondant opéré dans son sein. Ce dégagement gazeux, qui l'agite constamment et en mêle les diverses portions, répartit également la chaleur et maintient la décomposition uniforme dans toute la matière, ce qui, sans cette circonstance, serait bien loin d'avoir lieu.

Les gaz qui se dégagent sont ceux qui accompagnent la décomposition de l'acide oxalique par le feu; ils consistent en un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique dans lequel ce dernier prédomine. Il se condense dans le récipient une quantité notable d'acide formique; dans ce récipient et dans le col de la cornue, on trouve une petite proportion d'oxamide très-blanche.

Tant que le boursouflement se manifeste, la liqueur qui coule dans le récipient est acide et l'addition de la potasse

n'en élimine point d'ammoniaque. Mais si, lorsque le dégagement gazeux a cessé, on continue l'action de la chaleur, la décomposition change de mode et les résultats changent aussi de nature. Il se forme alors entre autres produits une matière jaune de saveur amère; de l'hydrocyanate et du carbonate d'ammoniaque se dégagent, et la liqueur qui se condense dans l'allonge fait effervescence en tombant dans la liqueur acide que contient le récipient. A ce signe il faut mettre fin à l'opération, car la chaleur décomposerait peu à peu la totalité de la matière et détruirait ainsi les composés qu'elle a contribué à produire.

La matière fixe qui reste dans la cornue se présente sous la forme d'une masse poreuse et légère, à peine colorée en jaune si la chaleur a été convenablement ménagée, mais d'une teinte rousse assez foncée si l'action de cet agent a été poussée trop loin. L'eau froide, en agissant sur cette masse, laisse comme insoluble de l'oxamide colorée, et dissout une matière qui n'est plus du bioxalate d'ammoniaque, car la dissolution aqueuse dont la réaction est acide, neutralisée par l'ammoniaque, ne louchit pas les dissolutions étendues des sels de chaux et de baryte, mais produit avec ces dissolutions concentrées un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante. Celle-ci, par son refroidissement, laisse déposer des cristaux bien distincts, souvent colorés en jaune, mais qui peuvent être obtenus incolores et purs par un traitement au moyen du charbon animal et une nouvelle cristallisation.

Ces cristaux contiennent à l'état de sel un acide particulier que je désignerai dans le cours de ce travail sous le nom d'*acide oxamique*.

Il arrive parfois, et le plus souvent, que quelques portions de bioxalate ayant échappé à la décomposition, le précipité renferme une certaine proportion d'oxalate de chaux. Mais l'insolubilité de ce dernier composé dans l'eau chaude permet de le séparer de l'oxamate de baryte et d'obtenir à

l'état de pureté ce composé salin qui peut servir ensuite à en préparer beaucoup d'autres du même genre.

Ce sel de baryte, sur lequel j'ai d'abord dirigé mes essais, produit un dégagement gazeux d'ammoniaque quand on le traite par les alcalis. La liqueur ne renferme plus alors qu'un oxalate alcalin. D'un autre côté, ce sel, quand on le soumet à l'action de l'acide sulfurique concentré, laisse dégager des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et l'acide, qui reste incolore, retient de l'ammoniaque en combinaison.

Ce double mode de décomposition, qui montre ainsi que l'acide de ce sel est susceptible, comme l'oxamide, de se transformer, avec le concours des éléments de l'eau, en ammoniaque et en acide oxalique, ou en produits de sa décomposition, permet de déduire la composition de l'acide oxamique d'expériences peu nombreuses, car il n'est qu'un petit nombre de formules qui cadrent avec la formation de ces produits, et la détermination de l'équivalent de l'acide suffirait à la rigueur pour faire un choix entre elles.

Or, 1 gramme d'oxamate de baryte donne 0,636 sulfate de baryte, et, d'un autre côté, ce sel, qui contient de l'eau de cristallisation, la laisse dégager complétement quand on le soumet à un courant d'air sec chauffé à 150°, température qui commence à le décomposer et à en dégager des traces d'ammoniaque.

2 grammes ainsi traités ont perdu... Eau 0,309
1,867 ainsi traités ont perdu...... Eau 0,267

Il résulte de ces expériences que le sel de baryte contient 3 équivalents d'eau, et que l'équivalent chimique de l'acide oxamique anhydre est 998, nombre duquel on peut déduire, pour la composition de l'acide oxamique, la formule suivante : $C^4 O^6 H^4 Az^2$.

Le nombre 1002, que donne le calcul pour le poids atomique d'un tel acide, se rapproche beaucoup en effet de 998, déterminé par l'expérience directe.

L'analyse du sel de baryte confirme cette composition : 1 gramme d'oxamate de baryte, analysé par l'oxyde de cuivre, a produit 0,394 d'acide carbonique et 0,279 d'eau.

1 gramme du même sel a fourni 67c. c. d'azote mesurés à la température de 14°, et sous la pression 0,755. En défalquant de l'eau produite celle que le sel contenait à l'état d'eau de cristallisation, et ajoutant à l'acide carbonique obtenu la portion que la baryte a dû retenir, en admettant qu'elle est restée tout entière à l'état de carbonate, on trouve, pour la composition de l'acide oxamique,

	Formule.	Calculé.	Trouvé.
C^4....	300	29,94	30,08
O^5....	500	49,90	49,26
H^4....	24,95	2,49	3,33
Az^2...	177,03	17,67	17,33
	1001,98	100,00	100,00

L'analyse des autres oxamates confirme celle de l'oxamate de baryte. Si l'on fait bouillir ce composé avec une quantité proportionnelle de sulfate d'ammoniaque en solution, on obtient par l'évaporation et le refroidissement un sel qui cristallise en petits prismes groupés en étoiles, et qui ne contient que l'équivalent d'eau indispensable à la constitution des sels ammoniacaux.

En effet, une quantité indéterminée de ce sel, brûlée par l'oxyde de cuivre, a donné de l'acide carbonique et de l'azote sensiblement dans la proportion de deux volumes du premier pour un volume du second.

0,500 de ce sel ont fourni : acide carbonique 0,407, eau 0,260. On déduit de ces nombres, pour l'analyse du sel ammoniacal :

	Formule.	Calculé.	Trouvé.
C^4.....	300	22,5	22,3
H^{12}....	75	5,6	5,8
Az^4....	354	26,5	26,5
O^6.....	600	45,4	45,4
	1329	100,0	100,0

Une solution d'oxamate d'ammoniaque ou d'oxamate de baryte, traitée par le nitrate d'argent, fournit un abondant magma gélatineux demi transparent, et qui devient bientôt opaque. Ce précipité se dissout complétement dans la liqueur quand on élève la température, et celle-ci, par son refroidissement, laisse déposer des aiguilles cristallines soyeuses, blanches, mais qui se recouvrent d'argent métallique à leur surface, et noircissent ainsi lorsqu'elles sont exposées à l'action de la lumière. Une température de 150° produit chez elles le même effet, mais n'en élimine point d'eau.

0,982 de ce sel, décomposés par le feu, laissent 0,540 d'argent métallique. On en déduit, pour l'équivalent de l'acide, 1005; le calcul donne 1002.

1,104 du même sel ont produit : acide carbonique 0,495, eau 0,116.

0,639 du même composé ont donné : azote 39$^{c.c.}$, température 17°, baromètre 0^{m},7645, d'où l'on déduit, pour la composition de l'acide contenu dans le sel d'argent :

	Formule.	Calculé.	Trouvé.
C^4....	300	29,9	29,9
O^5....	500	49,9	49,9
H^4...	24,95	2,5	2,8
Az^2...	177,03	17,7	17,4
	1001,98	100,0	100,0

Chacun des sels dont j'ai déjà parlé peut servir à isoler l'acide oxamique. Celui de baryte, traité à froid par une quantité proportionnelle d'acide sulfurique, étendue de beaucoup d'eau, donne, par l'évaporation du liquide exécutée à la température ordinaire, de l'acide oxamique libre.

Une dissolution d'oxamate d'ammoniaque saturée à chaud, traitée par une quantité proportionnelle d'acide sulfurique et refroidie brusquement, laisse aussi déposer de l'acide oxamique sous la forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau froide.

Enfin l'oxamate d'argent sur lequel on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, éprouve, par une légère élévation de température, une décomposition qui s'effectue avec dégagement énergique de chaleur et avec production de chlorure d'argent et d'acide oxamique libre. En chassant l'excès d'acide chlorhydrique par un courant d'air sec, et en traitant le mélange de chlorure d'argent et d'acide oxamique par l'alcool absolu bouillant, on obtient, par l'évaporation de ce liquide, l'acide oxamique sous la forme d'une poudre grenue, incolore quand on a modéré l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel d'argent et évité une trop grande élévation de température, mais légèrement colorée en jaune si cette précaution a été négligée.

0,335 de cet acide brûlés par l'oxyde de cuivre ont fourni 0,325 d'acide carbonique et 0,120 d'eau.

0,318 de cet acide ont produit azote $46^{c.c.}$, température 18°, pression 765,2 ; ce qui donne pour l'analyse de l'acide libre, et sa formule calculée dans la supposition qu'il contient 1 équivalent d'eau :

	Formule.	Calculé.	Trouvé.
C^4....	300	26,9	26,1
O^6....	600	53,8	53,4
H^6....	37	3,4	3,9
Az^2...	177	15,9	16,6
	1114	100,0	100,0

L'analyse des oxamates et de l'acide oxamique libre concordent pleinement et ne peuvent laisser aucun doute sur la composition de ce composé. Anhydre, et tel qu'il existe dans les oxamates secs, l'acide oxamique contient les éléments du bioxalate d'ammoniaque anhydre aussi, moins ceux d'un équivalent d'eau. Il est au bioxalate d'ammoniaque ce que l'oxamide est à l'oxalate neutre. Dans son état anhydre l'acide oxamique serait ainsi isomérique avec l'alloxane de MM. Liebig et Vöhler. L'acide isolé de ses

sels renferme 1 équivalent d'eau et contient les éléments du bioxalate d'ammoniaque anhydre.

Comme les amides, auxquels il doit être assimilé, l'acide oxamique peut reprendre les éléments de cet équivalent d'eau et reproduire ainsi le composé qui lui a donné naissance. Ce retour à l'état primitif s'opère par l'action de l'eau, aidée du concours de la chaleur. Mais tandis qu'une température de 200° est nécessaire pour transformer l'oxamide en oxalate d'ammoniaque par l'action de l'eau seule, ce liquide n'a besoin que d'une température de 100° pour produire sur l'acide oxamique une décomposition analogue. Aussi, quand on essayè d'isoler l'acide oxamique en décomposant à chaud par l'acide sulfurique la dissolution d'oxamate de baryte, et évaporant la liqueur à une température élevée, on n'obtient que du bioxalate d'ammoniaque. La décomposition est complète, ainsi que je m'en suis assuré par l'analyse du produit de cette réaction.

Parmi les acides azotés connus des chimistes, il en est un dont l'acide oxamique se rapproche beaucoup par sa nature et le mode de décomposition qu'il éprouve au contact de l'eau : c'est l'acide oxalurique, qui, renfermant les éléments de deux équivalents d'acide oxalique et d'un équivalent d'urée, moins ceux d'un équivalent d'eau, se transforme en acide oxalique et oxalate d'urée par l'action de l'eau à la température de son ébullition. Cette analogie de nature et cette similitude dans le mode de décomposition coïncident, du reste, avec une grande ressemblance dans les propriétés; il existe en effet entre l'acide oxalurique et les oxalurates, l'acide oxamique et les oxamates, les connexions les plus étroites.

L'acide oxamique, qui se forme pendant la décomposition du bioxolate d'ammoniaque par le feu, peut s'obtenir aussi en soumettant à l'action de cet agent l'oxalate neutre de cette base. Dans son travail sur l'oxamide, M. Dumas a

remarqué que l'action de la chaleur sur l'oxalate neutre en dégageait d'abord de l'ammoniaque, et que c'était ainsi sur un sel avec excès d'acide que la décomposition qui donne naissance à l'oxamide se réalisait plus tard. Il était dès lors naturel de rechercher parmi ces produits la présence de l'acide oxamique, que j'ai retrouvé en effet dans le résidu fixe de cette réaction déterminée par une chaleur bien ménagée.

Ce mode d'action du feu sur l'oxalate d'ammoniaque diffère un peu de celle qu'exerce cet agent sur le mellitate de cette base. D'après les recherches récentes de M. Vôhler, le mellitate d'ammoniaque exposé à l'action d'une chaleur de 150° perd d'abord de l'ammoniaque et se transforme en mellitate, acide qui éprouve à son tour une décomposition à la suite de laquelle il se produit du paramide et de l'acide euchronique; mais ni l'un ni l'autre de ces composés ne correspondent à l'acide oxamique que j'ai décrit. Cet acide est du bioxalate d'ammoniaque moins les éléments d'un équivalent d'eau; le paramide, au contraire, est du bimellitate d'ammoniaque moins les éléments de deux équivalents d'eau; l'acide euchronique, enfin, serait du trimellitate moins les éléments de trois équivalents de ce liquide.

La connaissance de l'acide oxamique me paraît susceptible de fixer l'opinion des chimistes sur la véritable nature de quelques composés éthérés, d'une constitution encore incertaine, et dont les principales espèces ont été décrites par M. Dumas et ses collaborateurs; je veux parler de l'oxaméthane et des composés analogues que fournissent les éthers oxaliques des divers alcools.

Ces composés, qui renferment dans leur équivalent les éléments d'un équivalent d'acide oxamique et d'un équivalent d'éther, peuvent être conçus comme des éthers composés ordinaires, dans la constitution desquels entrerait l'acide qui fait l'objet de ces recherches.

Pour justifier par les faits cette supposition, il fallait de deux choses l'une, ou obtenir l'oxaméthane et les composés analogues par l'éthérification opérée directement au moyen de l'acide oxamique libre, ou retirer l'acide oxamique lui-même de la décomposition de ces composés éthérés. Je n'ai point encore réussi à obtenir de l'oxaméthane par l'action de l'acide oxamique sur l'alcool, quoique quelques observations encore imparfaites me fassent regarder cette transformation comme possible. Mais j'ai pu, en revanche, extraire facilement l'acide oxamique par la décomposition de l'oxaméthane et des composés analogues.

Dans leurs recherches sur l'oxaméthane, MM. Dumas et Polydore Boulay ont constaté que par l'ébullition avec l'eau, ce composé se transforme en alcool et bioxalate d'ammoniaque. Mais ce que j'avais appris sur la décomposition facile de l'acide oxamique par l'intervention de l'eau à 100° me permettait de supposer que ce bioxalate provenait d'une décomposition éprouvée secondairement par l'acide oxamique lui-même, produit direct de cette réaction.

Cette supposition est, en effet, justifiée par l'expérience. Si l'on soumet à l'ébullition une solution aqueuse d'oxaméthane, en ayant soin d'ajouter goutte à goutte à la liqueur bouillante de l'ammoniaque étendue de manière à neutraliser par cette base l'acide que l'ébullition développe, la liqueur, ainsi maintenue dans un état de neutralité à peu près complète, ne renferme plus, quand l'oxaméthane a été décomposée, que de l'oxamate d'ammoniaque. Précipitée par l'azotate d'argent, elle produit un magma gélatineux qui, par son apparence, sa solubilité dans l'eau chaude, l'aspect des cristaux que celle-ci laisse déposer par le refroidissement, présente une telle identité de propriétés avec l'oxamate d'argent, qu'il est impossible de ne pas en conclure une identité de nature que justifie, du reste, l'analyse de ce sel.

0,470 de ce sel, soumis à l'action de la chaleur, ont laissé pour résidu 0,257 argent métallique. Cette même quantité

d'oxamate d'argent obtenue directement, eût fourni 0,258.

0,585 de sel d'argent provenant de l'oxaméthane ont fourni acide carbonique 0,270; eau 0,070.

0,507 du même produit ont fourni 32$^{c.c.}$ d'azote, température 17°, pression 757,8.

Ces nombres donnent pour l'analyse du sel d'argent des nombres très-rapprochés de ceux que fournit l'analyse de l'oxamate d'argent obtenu d'une manière directe.

L'oxaméthylane et l'oxamylane, composé de l'alcool amylique correspondant à l'oxaméthane, et que je ferai connaître dans peu, se comportent de la même manière, et donnent lieu à la production du même acide, dans la décomposition qu'ils éprouvent par l'ébullition avec l'eau.

Ce mode de décomposition de l'oxaméthane a été entrevu, du reste, par MM. Dumas et Polydore Boulay. Dans leur travail si remarquable sur les éthers composés, ils constatèrent que *la baryte, en agissant sur l'oxaméthane, en dégage de l'ammoniaque et forme un sel peu soluble, mais susceptible toutefois de cristalliser par la concentration de la liqueur*. Il n'est pas douteux que ce sel, à l'étude duquel la série des travaux exécutés par ces chimistes ne permit pas de donner de suite, ne fût en effet l'oxamate de baryte dont j'ai déjà parlé.

Si la connaissance de l'acide oxamique éclaire l'histoire de l'oxaméthane et des composés analogues, il est permis d'espérer qu'elle pourra jeter aussi quelque jour sur la constitution de quelques acides azotés et peut-être aussi sur la véritable nature de ces composés formés par l'ammoniaque gazeuse et les acides anhydres. J'ai déjà exécuté quelques essais dans cette direction. J'aurai plus tard l'honneur d'en soumettre les résultats au jugement de l'Académie, s'ils me paraissent dignes de lui être communiqués.

MÉMOIRE

Pour servir à l'histoire des combinaisons du plomb;

Par M. J. PELOUZE.

L'oxamide et l'allantoïne, en agissant sur les éléments de l'eau, par l'intermédiaire des alcalis, se transforment l'une et l'autre en acide oxalique et en ammoniaque. D'après M. Dumas, la première de ces substances, dont on lui doit la découverte, est formée de deux radicaux composés qui sont, d'une part l'oxyde de carbone C^2O^2, et d'une autre part l'amidogène Az^2H^4.

MM. Liebig et Wöhler, qui nous ont fait connaître la production artificielle de l'allantoïne, n'ont pas indiqué quelle leur paraît être sa formule la plus vraisemblable, mais il est clair que la composition $C^4H^6Az^4O^3$ ne permet pas de supposer qu'elle renferme de l'oxyde de carbone et de l'amidogène, qui y préexisteraient comme dans l'oxamide.

Cette observation cadrant mal avec les idées généralement adoptées par les chimistes sur la constitution des amides, et en particulier de l'oxamide, j'ai entrepris sur cette dernière substance quelques expériences dirigées principalement dans le but de l'unir avec des oxydes métalliques en lui faisant perdre l'eau, comme MM. Liebig et Wöhler sont parvenus à le faire pour l'allantoïne. Si en effet l'oxamide avait éprouvé une perte d'eau dans son union avec les bases, cette déshydratation aurait suffi pour démontrer qu'elle ne renferme ni oxyde de carbone ni amidogène, puisque, telle que nous la connaissons à l'état de liberté, l'oxamide se laisse représenter, sans reste, par ces deux composés binaires. J'essayai donc d'unir l'oxamide à l'oxyde d'argent et à l'oxyde de plomb, mais je ne pus y par-

venir. Sous ce rapport, la question des amides ne reçoit aucune nouvelle lumière; mais, en poursuivant ces essais, j'arrivai à quelques nouveaux résultats qui feront l'objet principal de mon Mémoire.

Une dissolution bouillante d'oxamide n'est pas altérée par le nitrate ni par l'acétate de plomb ; mais ajoute-t-on à l'un ou l'autre de ces sels un peu d'ammoniaque, on voit bientôt se précipiter en abondance de petites lames blanches, brillantes, douces au toucher, qui sont formées de 90,5 d'oxyde de plomb et de 9,5 d'acide oxalique anhydre. C'est un nouveau degré de saturation de l'acide oxalique, un oxalate de plomb tribasique $= 3PbO, C^2O^3$, dans lequel l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide sont en quantité égale et qui correspond par conséquent à l'acide oxalique cristallisé dans l'eau.

La décomposition de l'oxamide en acide oxalique et en ammoniaque, sollicitée sans doute par l'insolubilité du nouveau sel, est beaucoup plus prompte ici qu'avec les alcalis et les acides aqueux.

L'oxalate de plomb tribasique se forme aussi en versant de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution d'acétate de plomb tribasique; mais dans ce cas il se présente sous la forme d'une poudre amorphe et sans éclat.

Ce sel, préparé de l'une et l'autre manière, absorbe l'acide carbonique de l'air et finit par se transformer en un mélange de carbonate et d'oxalate neutre de plomb.

L'acide acétique lui enlève facilement son excès de base.

Le nitrate de plomb est dans le même cas; bouilli avec ce sel, il le change rapidement en oxalate neutre, tandis qu'à son tour il devient basique.

Lorsqu'au lieu de faire réagir l'oxamide sur le nitrate de plomb ammoniacal, en présence d'une grande quantité d'eau, on opère sur des liqueurs concentrées, on voit se déposer, pendant l'ébullition même, des cristaux grenus,

brillants, qui recueillis sur un filtre, lavés à l'eau froide et séchés dans le vide, sont formés d'oxalate de plomb tribasique, uni à du nitrate neutre. Ce sel a pour formule

$$3PbO, C^2O^3 + 3PbOAz^2O^5, H^2O.$$

Ces mêmes cristaux, maintenus dans la liqueur bouillante où ils ont pris naissance, se changent peu à peu, lorsque celle-ci contient du nitrate neutre de plomb, en un autre sel double, composé d'oxalate et de nitrate de plomb, qui a pour formule

$$PbO\,C^2O^3, PbO\,Az^2O^5, 2H^2O.$$

Il était à présumer que les sels doubles dont j'ai parlé ci-dessus se formeraient directement par le contact des oxalates neutre et tribasique de plomb avec le nitrate, sous la condition d'opérer dans des liqueurs suffisamment concentrées. C'est en effet ce qui a lieu.

L'oxalate de plomb tribasique, introduit dans une dissolution bouillante formée de 1 partie de nitrate de plomb et de 2 parties d'eau, se change en cristaux blancs, brillants, grenus, qui ne sont autre chose que le premier sel double formé par la combinaison de l'oxalate tribasique avec le nitrate neutre de plomb.

Ces mêmes cristaux sont détruits par une plus longue ébullition et transformés en oxalo-nitrate neutre $= PbO\,C^2O^3 + PbO\,Az^2O^5, 2H^2O$.

L'eau-mère filtrée bouillante laisse déposer, par le refroidissement, de beaux cristaux de *nitrate de plomb bibasique monohydraté*.

Toutefois, le moyen le plus simple de préparer la dernière de ces combinaisons doubles, consiste à faire réagir directement l'un sur l'autre les deux sels neutres qui entrent dans sa composition.

L'oxalo-nitrate de plomb neutre cristallise en lames hexa-

gonales très-brillantes, insolubles dans l'eau froide, lentement décomposées par elle en nitrate de plomb qui se dissout, et en oxalate neutre insoluble. L'eau bouillante détruit ce sel avec la plus grande rapidité. Soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau et laisse dégager bientôt après des vapeurs rutilantes mêlées d'acide carbonique.

Nitrate de plomb bibasique monohydraté. — Le nitrate de plomb bibasique était connu depuis longtemps, mais seulement à l'état anhydre. M. Péligot a fait voir qu'on peut l'obtenir combiné avec un atome d'eau.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise avec facilité par le refroidissement. L'acide carbonique le décompose et le ramène à l'état neutre.

Desséché dans le vide et porté à 100°, il ne perd pas la plus petite quantité d'eau. Ce n'est qu'à une température beaucoup plus élevée et comprise entre 160 et 190°, qu'il perd son eau de cristallisation ; encore cette déshydratation a-t-elle lieu avec une extrême lenteur. Vers 200° le sel jaunit et laisse échapper des vapeurs rutilantes. A une température rouge, il se détruit complétement et fournit les $\frac{78}{100}$ de son poids d'oxyde de plomb. Il a donné à l'analyse 3,1 d'eau et 19 d'acide nitrique. Il a donc pour formule

$$2PbO, Az^2O^5, H^2O.$$

Ce sel se forme dans plusieurs circonstances, mais il n'en est aucune de plus digne d'attention que celle dont je vais parler.

Quand on chauffe légèrement un mélange de céruse, de nitrate de plomb et d'eau, la masse tout entière s'agite bientôt d'un mouvement tumultueux. Il s'en dégage de l'acide carbonique avec une abondance et une rapidité telles, que l'on croirait qu'il y a de l'acide nitrique libre dans la liqueur. Celle-ci, filtrée bouillante, laisse déposer, en se refroidissant, une quantité considérable de nitrate de plomb bibasique monohydraté.

La basicité du sel de plomb ne descend jamais au-delà de ce terme, quelque grand que soit l'excès de céruse. Je m'en suis assuré par l'examen du sel et par la nullité d'action du nitrate de plomb bibasique sur le carbonate de plomb.

Placé dans les mêmes circonstances que le nitrate de plomb, l'acétate neutre ne produit rien de semblable; il ne dégage pas l'acide carbonique de la céruse et se conserve intact.

L'oxalate de plomb tribasique, bouilli avec beaucoup d'eau et avec un excès de nitrate de plomb, se change en oxalate neutre, et à son tour le nitrate neutre devient nitrate bibasique hydraté.

D'un autre côté, quand on fait bouillir une dissolution d'acétate de plomb tribasique avec un excès d'oxalate neutre, la liqueur filtrée ne se trouble plus par l'acide carbonique, circonstance qui montre que le premier sel a cédé les $\frac{2}{3}$ de sa base au dernier.

Sous-oxyde de plomb. — M. Dulong a annoncé qu'en décomposant par la chaleur l'oxalate de plomb, on obtient une poudre noire, amorphe, qu'il considéra comme un nouvel oxyde moins riche en oxygène que le protoxyde ou litharge. M. Boussingault répéta les expériences de M. Dulong, les étendit et arriva aux mêmes conclusions que lui. La plupart des chimistes, tout en penchant vers l'opinion de notre honorable confrère, regardaient la question comme n'étant pas encore résolue. Quelques-uns même, et particulièrement M. Winkelblech, combattirent l'existence d'un sous-oxyde de plomb et le regardèrent, soit comme un mélange atomique de plomb et de protoxyde, soit même comme un mélange variable, quoique intime, de ces deux corps.

En recherchant la cause de cette diversité d'opinions, j'ai cru pouvoir l'attribuer à la diversité même des produits que doit donner l'oxalate de plomb, en supposant que sa décomposition par la chaleur soit faite à des températures

inégales. Les résultats auxquels je suis arrivé m'ont confirmé dans cette pensée.

J'ai donc appliqué à la décomposition de l'oxalate de plomb les mêmes règles que j'ai fait connaître en 1833 à l'occasion des produits pyrogénés du tannin, et le résultat a été tel que je l'attendais.

L'oxalate de plomb chauffé dans une cornue placée dans un bain d'huile a manifesté des signes de décomposition à une température voisine de 300°. On a dès lors maintenu la température aussi stationnaire que possible.

Des gaz se sont dégagés avec une grande lenteur. Il consistaient en acide carbonique et en oxyde de carbone. On les a recueillis et analysés pendant toute la durée de l'opération, qui a été fort longue. Ils ont constamment offert le rapport exact de 75 à 25 ou de 3 à 1. Vers la fin seulement, quand, pour terminer l'opération, il devient nécessaire d'élever un peu plus la température, la proportion de l'acide carbonique augmente un peu.

Ce rapport de 3 à 1 entre les gaz acide carbonique et oxyde de carbone est celui qu'indique la théorie, en admettant que le produit fixe de la cornue est un sous-oxyde ayant pour formule Pb^2O, ou un mélange d'atomes égaux de plomb et d'oxyde de plomb.

En effet $2\,(PbOC^2O^3) = Pb^2O$, ou $Pb + PbO + C^4O^7$, qui se traduisent en $C^3\,O^6 = 6$ volumes d'acide carbonique, et $CO = 2$ volumes d'oxyde de carbone.

Chauffe-t-on directement sur des charbons ou à la flamme de l'esprit-de-vin la cornue qui renferme l'oxalate, et c'est ce qu'avaient fait MM. Dulong, Boussingault et Winkelblech, on n'est plus maître de la température et les gaz varient perpétuellement dans leur rapport, ce qui indique une décomposition compliquée.

Le sous-oxyde de plomb préparé comme je l'ai dit, et après avoir pris toutes les précautions possibles pour éviter son contact avec l'air, est un composé parfaitement défini.

Il est d'un noir foncé, tantôt terne, tantôt légèrement velouté. Il ne renferme pas de plomb métallique, car soit à sec, soit en présence de l'eau, le mercure ne lui enlève pas la plus petite quantité de ce métal, et il n'y a jamais amalgamation qu'avec un produit préparé à une trop haute température.

Il ne renferme pas non plus de protoxyde de plomb, et je le prouve d'une manière décisive et en même temps très-simple, en le faisant bouillir, à l'abri du contact de l'air, avec une dissolution de sucre de canne qui dissout si bien la litharge et ne prend absolument rien au sous-oxyde de plomb.

Les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et acétique, faibles ou concentrés, ne forment pas de sels particuliers avec le sous-oxyde de plomb; ils le changent en plomb métallique très-divisé et oxyde ordinaire avec lequel ils se combinent.

Les alcalis solubles se comportent de la même manière. Le nitrate de plomb lui-même le change en protoxyde de plomb et en plomb métallique. Il disparaît dans une dissolution étendue de ce sel, et la liqueur filtrée bouillante laisse déposer un mélange de nitrate et de nitrite basique de plomb.

Mêlé avec une petite quantité d'eau, au contact de l'air, le sous-oxyde de plomb se comporte d'une manière remarquable et dont on ne trouve une explication raisonnable qu'en admettant qu'il constitue réellement un composé défini.

Il produit alors beaucoup de chaleur, absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique et se convertit en une poudre blanche, qui est de l'oxyde ordinaire, hydraté. Un mélange de plomb très-divisé et de litharge en poudre fine ne produit rien de semblable.

Chauffé vers le rouge sombre, le sous-oxyde de plomb se décompose en un mélange de plomb et de protoxyde. On

reconnaît avec facilité cette décomposition, soit par l'amalgation, soit avec de l'eau sucrée bouillante qui dissout l'oxyde, soit avec de l'acide acétique faible qui laisse un résidu de plomb qui, au lieu d'être en poudre très-divisée, comme avec le sous-oxyde, se présente en réseau qui n'a besoin que d'être exprimé entre les doigts pour se changer en masse compacte et d'aspect métallique.

Le mélange se distingue d'ailleurs immédiatement du sous-oxyde par sa couleur d'un jaune légèrement verdâtre.

L'oxalate de plomb tribasique se décompose par la chaleur, comme l'oxalate neutre; mais les gaz varient dans leurs rapports pendant toute la durée de l'opération, et le résidu est un mélange de sous-oxyde et de protoxyde : je m'en suis assuré avec une dissolution bouillante de sucre qui dissout beaucoup de protoxyde de plomb.

L'analyse du sous-oxyde de plomb n'avait pas, en quelque sorte, besoin d'être faite après l'examen du rapport des gaz provenant de l'oxalate.

Ce rapport indique suffisamment, pour le sous-oxyde, la formule Pb^2O, que confirment d'ailleurs les propriétés de ce composé.

100 parties de sous-oxyde chauffé au contact de l'air ont donné 103,7 et 103,6 de protoxyde.

Cette oxydation s'effectue avec une grande facilité, car le sous-oxyde de plomb est pyrophorique, et quand on le chauffe en un poids de sa masse, celle-ci tout entière prend feu.

L'existence maintenant incontestable du sous-oxyde de plomb est importante pour l'histoire générale des combinaisons de l'oxygène avec les métaux. Ce sous-oxyde ne restera pas sans doute longtemps le seul de son espèce, mais il viendra se placer à la tête d'une série de composés qui présenteront, avec les degrés supérieurs d'oxydation des métaux, ce point assez singulier de ressemblance, que les uns ni les autres ne peuvent se combiner avec les acides.

L'oxalate de zinc donne à la distillation sèche de l'oxyde de zinc ordinaire et des volumes sensiblement égaux de gaz acide carbonique et oxyde de carbone.

Celui de cuivre se décompose avec la plus grande facilité : il laisse dégager de l'acide carbonique presque pur, et donne un résidu de cuivre tout à fait métallique, en paillettes rouges, brillantes, malléables, dont quelques-unes ont une largeur de plusieurs millimètres, encore bien qu'elles proviennent d'une matière pulvérulente et amorphe qui n'a subi aucune fusion.

Sur la théorie de la fabrication du carbonate de plomb (céruse). — Tout le monde connaît le procédé de fabrication de la céruse qui a été proposé par M. Thenard, et exécuté, pour la première fois, par M. Roard, dans son usine de Clichy. Ce procédé, connu sous le nom de *procédé français*, pour le distinguer d'un autre genre de fabrication employé d'abord en Hollande, consiste à faire passer de l'acide carbonique dans une dissolution d'acétate de plomb tribasique. Ce dernier sel cède à l'acide carbonique les deux tiers de sa base, qui se dépose à l'état de céruse, et, devenu ainsi neutre, il peut servir de nouveau à la même opération, après avoir été combiné directement avec de l'oxyde de plomb. On conçoit qu'une quantité considérable de céruse puisse être ainsi produite par une proportion comparativement très-faible d'acétate de plomb, et par conséquent d'acide acétique. Il n'y aurait même pas de limite à la production de la céruse avec le même vinaigre, si ce sel ne retenait une faible quantité d'acétate de plomb.

Une modification a été apportée en Angleterre au procédé de M. Thenard, que l'on a, si je puis m'exprimer ainsi, transformé en un procédé *par la voie sèche*. Ce procédé consiste à mêler à de la litharge la centième partie environ de son poids d'acétate de plomb, et à faire passer de l'acide carbonique sur ce mélange préalablement mouillé avec une très-petite quantité d'eau. En quelques heures

toute la litharge est carbonatée, et l'opération est terminée.

L'acide carbonique et l'oxyde de plomb seuls ne s'unissent qu'avec une extrême lenteur. Il faut donc admettre que les quelques millièmes d'acide acétique qui se trouvent dans le mélange précédent se portent sur la masse entière d'oxyde de plomb, pour constituer un acétate basique qui se détruit et se reforme sans cesse.

Le procédé dit *hollandais*, qui a été transporté, depuis plusieurs années, à Lille où il est devenu l'objet d'une industrie très-importante, consiste à exposer des lames de plomb à la vapeur du vinaigre et aux exhalaisons du fumier de cheval. Le vinaigre dont on fait usage est du vinaigre de bière d'une qualité inférieure et qui renferme une quantité très-petite d'acide acétique réel. D'après l'examen que j'ai fait de ce vinaigre et en partant des nombres que je dois à l'obligeance de MM. Lefèvre et Decoster, fabricants de céruse à Lille, le poids de l'acide acétique réel ne s'élève pas à un centième et demi du poids du plomb, et l'on sait que dans les bonnes opérations la presque totalité du plomb se transforme en céruse. M. Graham est arrivé, en Angleterre, à des résultats semblables; il a même trouvé moins d'acide acétique que moi, relativement au poids du plomb.

Il est donc impossible que l'acide carbonique de la céruse provienne de la décomposition du vinaigre.

Les fabricants, d'un autre côté, savent bien qu'on n'obtient pas de céruse si l'on n'établit pas avec soin des courants d'air dans les mélanges indiqués ci-dessus.

La théorie de cette fabrication est donc très-simple et semblable à celle des autres procédés dont j'ai parlé en premier lieu.

L'air fait les frais de l'oxydation, et le vinaigre, en se vaporisant sous l'influence de la chaleur considérable produite par la fermentation du fumier, s'unit à l'oxyde de plomb, duquel il est bientôt déplacé par l'acide carbonique dégagé en abondance par le fumier. Dans les céruses hollandaises non

lavées, on retrouve une grande partie de l'acide acétique.

Je crois que telle est la manière dont les choses se passent, et depuis dix ans que j'ai quitté Lille où j'ai pu étudier cette fabrication, j'ai toujours présenté cette théorie comme étant la plus rationnelle. A cette époque, presque tous les chimistes pensaient que l'acide carbonique concourait par ses éléments à la composition de la céruse.

J'ai fait une expérience qui démontre bien le rôle du vinaigre dans la fermentation de la céruse. J'ai composé une atmosphère artificielle d'oxygène et d'acide carbonique, et j'ai abandonné à elle-même, dans cette atmosphère, une lame de plomb placée au-dessus d'un vase contenant du vinaigre. Au bout de trois mois, la lame de plomb était recouverte d'une croûte blanche de céruse. La proportion de celle-ci a été telle que l'indiquaient l'oxygène et l'acide carbonique absorbés. Le vinaigre a été retrouvé en presque totalité. La proportion qui a servi à déterminer la formation de la céruse a été si faible, qu'on n'a pu l'évaluer.

Une autre expérience fort curieuse démontre bien, suivant moi, le rôle véritable de l'acide acétique dans la formation de la céruse, et la nécessité de faire intervenir dans cette fabrication un acide susceptible de produire avec l'oxyde de plomb un sous-sel décomposable par l'acide carbonique. Si dans l'expérience précédente on substitue au vinaigre l'acide formique, qui ne produit pas, comme on sait, de sel basique avec l'oxyde de plomb, il ne se forme pas de céruse, même après plusieurs années de contact entre les vapeurs d'acide formique, le plomb métallique et les gaz oxygène et acide carbonique. L'acide formique cependant est très-voisin, par ses affinités, de l'acide acétique et volatil à peu près au même degré que lui, mais il ne forme pas de sel basique avec l'oxyde de plomb, c'est pour cela qu'il est impropre à la production de la céruse.

Essai de statique chimique des êtres organisés (1).

PAR M. J. DUMAS.

Sous ce titre, j'ai publié une leçon par laquelle j'ai terminé l'année dernière mon cours de chimie organique à la Faculté de Médecine; elle fut professée le 20 août 1841 et reproduite immédiatement par un grand nombre de journaux. Cette leçon renferme un plan général de chimie physiologique élaboré de concert avec M. Boussingault.

M. Liebig vient d'imprimer, en février 1842, une leçon qu'il a faite à Geissen sur la chimie animale et qui, jointe à son ouvrage sur la chimie appliquée à l'agriculture, constitue un système d'idées analogue à celui que nous avons adopté nous-mêmes, sauf quelques points sur lesquels il y a désaccord.

Comme l'ouvrage de M. Liebig a paru en novembre 1840, et que c'est également à 1840 qu'il fait remonter la date de la leçon qu'il vient de publier, il en résulte que la leçon faite à Paris, en août 1841, se trouverait la reproduction apparente des opinions du célèbre chimiste de Giessen.

On verra tout à l'heure que nous ne pouvions en rien prévoir les remarques de M. Liebig; nous nous serions fait un devoir d'ajouter les documents historiques qui suivent à ceux qui accompagnent la leçon que nous avons publiée.

Nous avons considéré les plantes comme constituant des appareils réducteurs qui se nourrissent de carbone, d'hydrogène, d'azote ou d'ammonium empruntés à l'acide carbonique, l'eau et l'oxyde d'ammonium; et les animaux comme des appareils comburants qui brûlent du carbone, de l'hydrogène et de l'ammonium pour former de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxyde d'ammonium.

Nous avons posé en principe que les plantes fabriquent avec des éléments minéraux les matières organiques qui les constituent; que ces matières passent dans les animaux par la digestion, et qu'elles s'y détruisent par le procédé même de la vie, pour reproduire des matières minérales.

Accessoirement, nous avons établi que certaines plantes prennent de l'azote à l'air; que d'autres ne lui en empruntent pas; que toute la chaleur animale paraît due à la respiration; que le procédé chimique de la respiration ne se passe pas dans le poumon, mais dans les capillaires du corps entier; que la digestion a deux objets : l'assimilation des matières azotées et la restitution des matières combustibles au sang.

Examinons successivement ces divers points.

(1) Paris, chez *Fortin* et *Masson*, 2e édition, 1842.

1°. *A qui remonte la découverte du rôle de l'ammoniaque dans la végétation?*

Dans un voyage fait en Alsace en 1836, en visitant avec M. Péligot la belle manufacture de Bouxwiller, nous avions reçu du directeur, M. Schattenmann, la communication suivante :

« Les sels ammoniacaux constituent des engrais très-puissants.
» En Suisse on lave le fumier et on sature l'eau par le sulfate de fer
» ou l'acide sulfurique, ce qui produit un engrais liquide très-éner-
» gique. Le sulfate d'ammoniaque dissous versé sur un pré avec
» un arrosoir permet de répéter la célèbre expérience de Franklin. »

Depuis lors, j'ai dû citer dans mes cours M. Schattenmann comme ayant découvert le rôle que l'ammoniaque joue dans la végétation. Voici, du reste, une lettre que j'ai reçue récemment de cet habile industriel :

« Je regarde comme une preuve de votre bienveillance d'avoir bien voulu me citer dans plusieurs occasions en traitant de l'action de l'ammoniaque sur la végétation. Veuillez agréer l'assurance de ma vive reconnaissance.

» Le traitement des engrais est encore fort négligé en France, et même en Alsace, où la culture est cependant très-perfectionnée. Depuis longtemps on utilise en Suisse les urines des étables, on lave les fumiers et l'on en recueille les eaux dans des fosses où, après la fermentation, l'ammoniaque est saturée et convertie en sulfate d'ammoniaque par le sulfate de fer, de chaux ou l'acide sulfurique. Ces eaux, répandues sur les prés et les champs, produisent une végétation puissante, qu'il faut principalement attribuer au sulfate d'ammoniaque, qui ne se volatilise pas, comme le carbonate d'ammoniaque, par l'action de la chaleur que les rayons du soleil produisent avec intensité. Le fumier, comme l'urine, contient également de l'ammoniaque qu'il importe de conserver et qui se perd le plus souvent d'après les procédés assez généralement usités.

» Le fumier de cheval passe pour être infiniment inférieur à celui de bêtes à cornes, mais cela ne paraît tenir qu'à la manière de le traiter, laquelle consiste en Alsace, en Lorraine, et généralement en France, à le mettre en tas dans une fosse où il est quelquefois noyé dans l'eau, et le plus souvent à l'entasser à sec à environ un mètre de hauteur, sans l'arroser suffisamment. Le préjugé que le fumier de cheval ne se fait qu'en le remuant et en le mêlant fait que cette opération a généralement lieu une ou deux fois. Le fumier qui est dans l'eau ne fermente pas et la paille ne se décompose pas; celui qui est entassé légèrement et qui n'est pas arrosé suffisamment s'échauffe au point qu'il moisit souvent, l'ammoniaque qu'il développe se volatilise, et on perd par-là la partie la plus active de l'engrais.

» On n'obtient ainsi qu'un fumier léger et peu substantiel, dont l'action est infiniment inférieure à celle du fumier de vache et de

bœuf, qui est naturellement humide et gras et peu disposé à s'échauffer.

» Je me suis, à quelques époques de ma vie, occupé d'agriculture, et j'ai toujours avec un plein succès traité le fumier de cheval, d'une manière entièrement opposée à celle généralement usitée. Depuis quatorze ans que je dirige les établissements des mines et de produits chimiques de Bouxwiller, quoique je ne m'occupe d'agriculture que pour exploiter les propriétés, consistant principalement en prairies, que je possède ici, j'ai cependant eu occasion de renouveler des expériences en grand sur le traitement du fumier de cheval. En 1831, 32, 33 et 34, j'ai eu et depuis l'année dernière j'ai de nouveau le fumier de deux cents chevaux d'artillerie qui sont cantonnés à Bouxwiller, dans un seul corps de bâtiment derrière lequel je possède un terrain sur lequel j'ai établi une fosse de 400^{m} carrés de surface, divisée en deux parties de 200^{m}. Cette fosse est en plan incliné qui s'élève en avant et de droite et de gauche, de manière à ce que les eaux qui en découlent se réunissent au milieu, où se trouve un réservoir garni d'une pompe pour ramener à volonté sur le fumier les eaux qui en découlent. Je me procure l'eau nécessaire au moyen d'un puits garni d'une pompe, qui est à côté de la fosse à fumier. De cette manière, j'obtiens à peu de frais la grande quantité d'eau qu'exige le fumier de cheval, et je ne perds pas une goutte des eaux saturées par le fumier, et qui sont en définitive entièrement absorbées par le fumier au moment de son enlèvement, si on ne préfère pas les employer directement et en produire davantage en versant de plus grandes quantités d'eau pure sur le fumier.

» Les deux parties sont alternativement garnies de fumier sortant des écuries. Ce fumier est entassé à 3 ou 4^{m} de hauteur sur toute la surface du carré, foulé par le pied des hommes qui l'y portent et l'y répandent, et abondamment arrosé par les pompes.

» J'obtiens ainsi un tassement parfait et l'humidité suffisante, car je regarde ces deux conditions comme nécessaires pour combattre la fermentation violente propre au fumier de cheval et destructive des parties les plus énergiques qui s'évaporent. J'ajoute aux eaux saturées et je répands sur le fumier du sulfate de fer dissous ou du sulfate de chaux ou plâtre en poudre, afin de convertir en sulfate l'ammoniaque qui se développe et qui se volatilise facilement à une température un peu élevée. J'obtiens par ces moyens simples et peu dispendieux, dans deux ou trois mois, un engrais parfaitement fait et aussi gras et pâteux que le fumier de vaches et de bœufs, et d'une grande énergie qui se manifeste par les productions remarquables que j'obtiens sur les champs et sur les prés pendant nombre d'années.

» Le fumier de cheval mis en tas consomme une quantité d'eau considérable, ce qui s'explique facilement par la chaleur qu'il développe et qui donne lieu à une évaporation continuelle. J'ai la

conviction que généralement on ne se rend pas raison de l'importance de cette évaporation, et que le fumier de cheval ne reçoit chez la plupart de nos cultivateurs que la moindre partie de l'eau nécessaire (1).

» Les urines et eaux des fosses à fumier fermentées, et dont l'ammoniaque a été saturée et convertie en sulfate, répandues sur des prés, produisent une végétation vigoureuse qui se distingue de celle qui se trouve à côté. *Un nom ou des figures quelconques decrits par l'arrosement d'un pré sont fort reconnaissables par la végétation; de même qu'on a pu reconnaître ces mêmes figures formées en Amérique par le plâtre en poudre appliqué au trèfle, lorsqu'il s'agissait d'y faire adopter l'usage de cette substance.* L'ammoniaque est une partie essentielle de l'engrais employé à toutes les cultures, et comme mon procédé tend à conserver l'ammoniaque et à la préserver de l'évaporation lorsque le fumier est employé, il est évident que cet engrais doit avoir une action bien supérieure.

» Je ne crois pas avoir fait une découverte, car l'usage de saturer les urines et les eaux des fosses à fumier, de répandre ces eaux sur les prés par un temps humide, au printemps comme après les coupes successives, est ancien en Suisse; et je n'ai cherché qu'à me rendre raison de l'effet du sulfate de fer sur les urines fermentées et de leur action puissante sur la végétation. *Je suis naturellement arrivé à reconnaître que l'ammoniaque décompose le sulfate de fer et se convertit en sulfate d'ammoniaque qui ne se volatilise pas et qui est la cause principale de l'action forte sur la végétation.* J'ai dû encore admettre que le fumier de cheval

---

(1) Il arrive fréquemment dans les grandes exploitations agricoles, que les fourrages qui sont engrangés en grands tas, moisissent ou rougissent par suite de la fermentation qui s'y développe après la récolte. Lors même que le foin est très-sec à la rentrée, il contient encore beaucoup d'humidité qui se dégage par la chaleur de la fermentation. Cette fermentation est d'autant plus vive que la masse de foin entassé est plus grande, et que l'humidité a plus de peine à s'échapper; le fourrage court donc toujours risque d'être avarié, et il l'est immanquablement lorsqu'un temps pluvieux n'a pas permis de le rentrer entièrement sec. Ayant remarqué que le fourrage ne s'avariait que dans l'intérieur des tas, et qu'il ne l'était même pas dans l'intérieur dans les parties où des poteaux du bâtiment favorisent le dégagement de l'humidité, j'ai fait faire avec succès des coupures dans les tas de fourrages engrangés pour faciliter le dégagement de l'humidité. Réfléchissant plus tard aux causes de cette fermentation nuisible, et aux moyens de la modérer, j'ai fait répandre à la main sur le fourrage 200 grammes de muriate de soude par quintal métrique de fourrage. L'emploi peu dispendieux d'une substance utile au bétail (dix centimes par quintal métrique) a parfaitement réussi, car depuis quinze ans que je l'applique à des masses de fourrage, je n'y ai pas trouvé trace d'altération. Je suis maintenant sans inquiétude lorsque, par un temps pluvieux, je rentre quelques voitures de fourrages humides, parce qu'une longue expérience m'a prouvé que le sel neutralise les effets nuisibles de l'humidité. Je ne regarde pas l'emploi du sel jeté sur le fourrage comme une dépense, car elle est assurément plus que compensée par ce que cette denrée gagne en poids et en al-

devait faire évaporer les parties ammoniacales lorsqu'il entre dans une fermentation trop vive, et j'ai dû aviser aux moyens de maîtriser cette fermentation et convertir l'ammoniaque en sulfate.

» Ces principes je les ai exposés dans toutes les occasions. Différents propriétaires qui se livrent à la culture ont pris du sulfate de fer pour en saturer leur eau de fumier, sans donner à cette application beaucoup de suite, à l'exception de M. le baron de Gail, propriétaire à Mulhausen, qui emploie depuis plusieurs années le sulfate de fer et le plâtre pour ses fumiers, et qui se loue beaucoup des effets qu'il en obtient. »

La lettre qu'on vient de lire est accompagnée d'un document du 12 juillet 1835 (1).

Ainsi, le rôle de l'ammoniaque dans la végétation a été signalé, dès 1835, par M. Schattenmann. A partir de 1836, il a été indiqué, d'après lui, dans les cours de chimie de Paris. Au moment actuel, il n'y a même pas d'autre démonstration positive de l'efficacité de son emploi que les expériences de M. Schattenmann lui-même.

---

(1) Extrait *du procès-verbal du* 12 juillet 1835 *de l'assemblée générale des comices agricoles du canton de Bouxwiller.*

11°. M. Schattenmann fait remarquer que les engrais sont recueillis avec soin, mais que les fosses à fumier sont en grande partie trop près des bâtiments d'habitation et mal disposées. Il y a de grandes améliorations à obtenir sous ce rapport. Les fosses devraient être placées à une certaine distance des habitations et disposées de manière à ce que les urines des étables et les eaux d'arrosement fussent recueillies dans un réservoir spacieux, et qu'il ne s'en perdît pas, comme cela a lieu fréquemment. Le fumier, surtout celui de cheval, doit être fréquemment arrosé, et les eaux ne doivent pas l'inonder, mais s'en écouler dans un réservoir destiné à les recevoir. Beaucoup de fosses à fumier ne sont pas pourvues d'un pareil réservoir, ou, s'il en existe, il est ordinairement mal placé et presque toujours d'une capacité insuffisante.

L'usage de remuer fréquemment le fumier de cheval pour en hâter la maturité est assez répandu, mais il est très-nuisible, parce que ce fumier se fait mieux et plus promptement lorsqu'il se trouve entassé dans une bonne fosse et qu'il est fréquemment arrosé sans être noyé dans l'eau. Loin de l'ameublir, on doit au contraire chercher à le tasser en y promenant les chevaux, parce qu'alors il conserve mieux l'humidité à un degré convenable, et il n'éprouve pas cette fermentation violente qui cause l'évaporation des parties utiles et la moisissure du fumier.

12°. En Suisse, on multiplie les eaux de la fosse à fumier, et on les recueille dans de grands réservoirs pour les y laisser fermenter pendant plusieurs semaines. Lorsque la fermentation se manifeste, on y jette du sulfate de fer ou de l'acide sulfurique pour saturer l'ammoniaque qui se développe et le convertir en sulfate d'ammoniaque. Le carbonate d'ammoniaque étant volatil, se perd en grande partie lorsque les eaux des fosses à fumier sont employées, sans que préalablement l'ammoniaque soit convertie en sulfate : c'est là le but de l'emploi du sulfate de fer ou de l'acide sulfurique comme on vient de l'indiquer.

Des eaux ainsi préparées, répandues sur les prés en automne, au printemps, et même après la fenaison, produisent un très-grand effet.

L'assemblée manifeste le désir que quelques-uns de ses membres veuillent bien faire des essais sur l'usage des eaux des fosses à fumier fermentées, saturées par l'acide sulfurique, afin d'en constater l'utilité et de fixer le procédé pratique.

2°. A qui faut-il attribuer la découverte de la décomposition de l'acide carbonique et de celle de l'eau par les plantes?

Bonnet s'aperçut que les parties vertes des plantes placées sous l'eau, au soleil, laissent dégager un gaz; Priestley reconnut que ce gaz est de l'oxygène; Sennebier démontra qu'il provient de la décomposition de l'acide carbonique.

M. Boussingault a fait voir plus tard que les plantes décomposent aussi l'eau, en fixant son hydrogène et dégageant son oxygène.

Enfin, on lit dans un Rapport que j'ai fait à l'Académie, le 14 janvier 1839, et qui a été imprimé dans ses *Comptes rendus*, les passages suivants :

« Nous avons été chargés, MM. Thenard, Pelouze et moi, de rendre compte à l'Académie du dernier travail de M. Boussingault, relatif aux phénomènes chimiques de la végétation, et à la discussion de la théorie des assolements.

» Il y a déjà longtemps que l'auteur avait communiqué les principaux faits contenus dans ce Mémoire à votre rapporteur, et l'Académie comprendra que cette circonstance méritait d'être mentionnée, car elle prouve que M. Boussingault procède aux recherches qu'il a communiquées à l'Académie depuis quelque temps d'après un plan d'idées arrêté de longue main.

» Parmi les conquêtes de la philosophie moderne, il faut placer au premier rang ces admirables lois qui ont fixé le rôle de l'eau, de l'air et de l'acide carbonique dans le développement des plantes ou des animaux. La chimie moderne pouvait seule découvrir cette suite de réactions merveilleuses dont le balancement assure la stabilité de la composition de l'atmosphère, et, par suite, l'existence même des plantes et des animaux à la surface de la terre.

» Mais ce que l'on sait à ce sujet, on l'a appris à l'aide de méthodes anciennement employées et qui excluent l'application de la balance, seul procédé qui puisse conduire néanmoins à des résultats d'une précision convenable pour faire disparaître tous les doutes.

» C'est là le caractère des recherches de M. Boussingault. Il a introduit l'emploi de la balance dans l'étude des questions de physiologie générale qu'il voulait étudier; il a cherché à former pour chacune d'elles une équation, où, mettant d'un côté toutes les matières employées, et de l'autre toutes les matières produites, il pût se rendre un compte exact des mutations éprouvées par chaque élément pendant la durée de l'expérience.

» Ainsi, quand l'auteur veut reconnaître l'influence de l'eau, celle de l'air sur une plante, il la met en vase clos en rapport avec ces deux substances bien purifiées, et il fait l'analyse élémentaire de la plante avant et après son introduction dans cet appareil, qui la dérobe à toute influence étrangère.

» Il a reconnu ainsi que certaines plantes empruntent beaucoup d'azote à l'air, tandis que d'autres ne lui en prennent pas;

fait fort étrange mais néanmoins bien propre à jeter du jour sur le rôle des engrais dans la culture en grand.

» Il a constaté que les plantes, indépendamment de l'eau qu'elles fixent, s'approprient aussi de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il a constaté la décomposition de l'eau pendant l'acte de la végétation, de même que l'on avait déjà constaté celle de l'acide carbonique.

» Enfin il a vérifié la fixation de carbone emprunté à l'acide carbonique de l'air, et ici il s'est borné à contrôler par la balance un fait reconnu par d'autres méthodes.

» Des phénomènes qui se passent quand une plante, réduite à l'air et à l'eau pour toute nourriture, végète sous une cloche, à ceux que l'on doit observer en plein champ, il y a un pas difficile à franchir, car il ne s'agit pas moins que du rôle des engrais.

» L'auteur a abordé cette question délicate par la méthode générale déjà indiquée.

» Il forme une équation dont le premier membre renferme les éléments des engrais, ceux des semences et un troisième terme dont la valeur est inconnue, tandis que le second membre contient les éléments des récoltes.

» Il cherche ce que l'air ou l'eau ont dû fournir pour compléter l'équilibre, car la récolte dépasse généralement de beaucoup le poids des éléments de la semence et des engrais. Ainsi, ce troisième terme, dont la valeur est inconnue, représente ce qui est fourni par l'eau ou l'air, c'est-à-dire par les engrais qui ne coûtent rien à l'agriculteur. Et toutes choses égales d'ailleurs, suivant qu'il s'élève ou s'abaisse, on peut juger si une culture est favorable ou onéreuse.

» L'auteur a donc pesé le fumier et les semences, et il a cherché, par des analyses nombreuses, à se rendre compte de la quantité et de la nature des éléments que renfermaient ces deux corps.

» D'un autre côté, il a pesé de même toutes les récoltes, et il a fait leur analyse exacte.

» Puis il a traduit tous les résultats de manière à confronter tous les éléments communs, et il est parvenu aux conséquences suivantes :

» En général, les récoltes renferment deux fois plus de carbone que les semences ou les engrais ;

» En général aussi, elles contiennent deux fois plus d'hydrogène, dont une portion a été fixée indépendamment de la fixation de l'eau ;

« En général enfin, elles contiennent moitié en sus de l'azote que la semence ou l'engrais pourraient fournir à la plante.

» Mais quand on étudie la culture du topinambour, qui est si répandue en Alsace, où l'auteur exploite une ferme importante, on voit que la quantité de carbone est quintuplée et que celle d'azote est doublée, de sorte qu'on peut dire que parmi les cultures étudiées par l'auteur, celle du topinambour est la plus productive ; car c'est celle qui emprunte le plus de carbone et d'azote aux

éléments de l'air, engrais qui ne coûte rien. D'un autre côté, la culture du froment sur jachère fumée est celle qui produit le moins, car on retrouve dans la récolte l'azote en quantité presque égale à celle que la semence et l'engrais renfermaient.

» Bien entendu que si l'auteur admet que tous les éléments de l'engrais ou de la semence passent dans la récolte, c'est seulement pour se placer dans le cas où leur effet serait porté au maximum. L'influence qu'il attribue à l'air et à l'eau est donc évaluée au plus bas, et elle est déjà fort grande, comme on voit, puisque, par hectare de terre, les topinambours empruntent à l'air plus de 13,000 kilogr. de charbon et 130 kilogr. d'azote.

» Ainsi, les expériences de M. Boussingault embrassant l'action des plantes sur l'eau, sur l'air et sur les engrais, celle des animaux sur les aliments et sur l'air lui-même, tendent à fonder sur des analyses correctes la véritable STATIQUE DES ANIMAUX ET DES PLANTES, et ce ne sera pas là le moindre des services qu'aura rendus le procédé d'analyse organique découvert, il y a vingt ans, par MM. Gay-Lussac et Thenard.

» Ses recherches s'accordent avec le fait connu, que les plantes décomposent l'acide carbonique, s'approprient le carbone et rendent l'oxygène à l'air, tandis que les animaux convertissent de nouveau ce carbone en acide carbonique;

» Que les plantes décomposent l'eau, s'approprient l'hydrogène et rendent sans doute aussi son oxygène à l'air, tandis que les animaux herbivores convertissent de nouveau cet hydrogène en eau;

» Que certaines plantes s'approprient l'azote de l'air, tandis que d'autres n'en empruntent point à cette source.

» De ces conséquences la première était acquise à la science, mais la seconde et la troisième seraient nouvelles et de la plus haute importance. »

A côté de ce Rapport, et à la même date, les *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* en renferment un autre sur un mémoire de M. Payen. Le rapporteur y fait voir que, d'après les analyses des matières ligneuses dues à cet habile chimiste, il faut reconnaître dans tous les bois, la *cellulose,* formée de carbone et d'eau, et la *matière incrustante,* où l'hydrogène est en excès. Il conclut de là que l'eau a dû se décomposer pour fournir cet hydrogène.

Ainsi, Sennebier a fait voir que les plantes décomposent l'acide carbonique pour fixer le carbone;

M. Boussingault a prouvé qu'elles décomposent l'eau pour fixer l'hydrogène;

Enfin, une Commission de l'Académie, dès 1839, a mis en contraste le rôle réducteur des plantes et le rôle comburant des animaux,

En montrant que les animaux brûlent du carbone pour former de l'acide carbonique, et qu'ils brûlent de l'hydrogène pour former de l'eau;

Tandis que les plantes décomposent l'acide carbonique pour s'emparer du carbone, et décomposent l'eau pour s'approprier de ...gène.

3°. *A qui faut-il attribuer l'opinion que les matières organiques azotées formées par les plantes passent par la digestion, telles qu'elles sont, dans les animaux?*

Dans une suite de Mémoires sur le sang, la génération, la contraction musculaire, nous avons cherché à prouver, M. Prévost et moi, que les moyens matériels mis en œuvre dans la nature organique sont très-simples, quoique les forces qui les font mouvoir échappent à notre appréciation. Nous avions étudié dans le même esprit la digestion et la respiration, et nos expériences sur le suc gastrique et les digestions artificielles ont trouvé place dans mon enseignement.

A l'égard de la digestion des herbivores, l'opinion à laquelle nous nous étions arrêtés est énoncée, du reste, dans un Mémoire publié en 1824 dans les *Annales des sciences naturelles*, par MM. Prévost et Leroyer. Voici comment ils s'expriment : « Les éléments du bol alimentaire sont : 1° l'albumine des végétaux ingérés, extraite et retenue en solution par les sucs alcalins propres à l'animal; 2° la gelée dans laquelle se convertit l'albumine sous l'influence des alcalis... Nous retrouvons dans le chyle les éléments nutritifs que nous avons extraits de l'aliment ingéré... »

Ainsi, les herbivores se nourrissent de l'albumine des végétaux ou de l'albumine modifiée par la soude. Cette opinion sur l'origine du chyle est énoncée tous les ans dans mes cours, depuis quinze ans au moins.

4°. *A qui faut-il attribuer la nouvelle théorie de la respiration des animaux?*

L'opinion de Lavoisier et Laplace sur la respiration, qui attribue la formation de l'acide carbonique et de l'eau à une combustion directe effectuée dans le poumon, n'est plus soutenable aujourd'hui. L'opinion contraire a été professée par M. Liebig dans l'hiver de 1839 à 1840. Or, avant de préciser les idées qui se rattachent à la nouvelle théorie, citons deux passages pris dans les Thèses de la Faculté de Médecine, qui prouvent que cette même opinion était professée ici, un an avant, en s'appuyant sur les observations de MM. Mitscherlich et Magnus.

« Le fait de l'absorption de l'oxygène dans l'acte de la respiration est déjà anciennement connu, ainsi que sa transformation en eau et en acide carbonique; mais ce qui est plus récent, c'est que l'oxygène ne brûle pas ainsi du premier coup l'hydrogène et le carbone du sang. Il passe, avant d'arriver à ce résultat si simple, par une série de combinaisons successives dont l'acide carbonique et l'eau ne sont que le terme et non le point de départ, comme on l'avait cru jusqu'à ce jour. (Dumas, cours de 1839.) » *Extrait de la Thèse du docteur Mazingue, soutenue le 15 juillet 1839.*

» A moins qu'on ne dise, avec M. Dumas, que l'acide carbonique

est le résultat de la décomposition du carbonate de soude par l'acide lactique. » (*Thèse du Dr Alibran, du 9 avril 1840.*)

Il serait facile de multiplier ces citations, les opinions dont il s'agit ayant été souvent controversées à la Faculté de Paris. En voici le résumé :

Il y a deux sortes d'aliments : les aliments insolubles qui, à l'état de division très-grande; passent dans les chylifères sous forme de globules; les aliments solubles qui passent directement dans le sang par l'absorption veineuse.

La respiration apporte de l'oxygène dans le sang et le rend rouge; en se disolvant, ce gaz expulse de l'acide carbonique.

L'oxygène absorbé sert à brûler du lactate de soude, et en général des sels de soude qu'il change en carbonate de soude. L'acide lactique transforme celui-ci en lactate et dégage l'acide carbonique. Cet acide lactique provient des aliments sucrés ou amylacés.

D'autres acides se comporteraient comme lui, ce qui explique la conversion des tartrates, citrates et malates alcalins ingérés dans l'estomac en carbonates alcalins qui sont évacués par les urines.

Les matières grasses forment aussi des sels avec la soude du sang. Quand elles sont en excès, elles se déposent autour des vaisseaux dont elles traversent les parois, déterminant par leur mélange, avec des liqueurs albumineuses en repos, la production des cellules ou vésicules adipeuses, et l'animal engraisse, c'est-à-dire qu'il emmagasine du combustible. Quand les matières organiques du sang se brûlent sans être remplacées, le sang plus alcalin réagit sur les vésicules adipeuses qui entourent les vaisseaux; l'albumine des cellules et la graisse se redissolvent, sont absorbées par le sang, et l'animal maigrit, c'est-à-dire qu'il brûle le combustible emmagasiné en d'autres temps.

D'où résulte enfin la distinction entre les trois sortes d'aliments, savoir :

1°. Aliments de l'assimilation : fibrine, albumine, caséum;

2°. Aliments solubles de la respiration : amidon, sucre, matières acidifiables ou acides, qui se brûlent de suite en présence de la soude de sang, ce qui explique la production de chaleur qui se manifeste dès les premiers moments de la digestion;

3°. Aliments de la respiration, susceptibles d'être emmagasinés à cause de leur insolubilité : corps gras de diverse nature.

5°. *A qui est due la véritable théorie de la chaleur animale ?*

Incontestablement, cette théorie appartient à Laplace et à Lavoisier. Dulong et M. Despretz ont fait voir, il est vrai, que la chaleur absorbée par le calorimètre est supérieure à celle que représenteraient le carbone et l'hydrogène brûlés par la respiration, ce qui a donné lieu à diverses hypothèses pour découvrir la source de cet excès de chaleur.

Nous avons combattu ces hypothèses et leur nécessité par deux raisonnements :

Le premier est fondé sur ce que l'acide carbonique exhalé du poumon n'est pas celui qui résulte de l'oxygène absorbé au moment même. Ainsi, la chaleur perdue par l'animal, l'acide carbonique exhalé et l'oxygène absorbé, sont trois phénomènes indépendants.

Le second est fondé sur l'abaissement incontestable de température qu'éprouve un animal immergé dans un liquide froid, et rien ne ressemble plus à une baignoire que le calorimètre à eau froide.

Si les expériences de M. Despretz doivent être corrigées de cette cause d'erreur, il faut en revenir à l'opinion de Laplace et Lavoisier, qui attribuaient la totalité de la chaleur animale à la combustion du charbon et de l'hydrogène effectuée dans la respiration. Bien entendu qu'il ne s'agit plus d'une combustion vive qui aurait lieu dans le poumon, mais d'une combustion lente qui s'effectue dans les capillaires du corps entier, opinion que j'ai toujours professée.

En résumé, on tire de ces diverses citations les conséquences suivantes :

1°. Nous avons considéré les plantes comme des appareils réducteurs qui se nourrissent de carbone, d'hydrogène, d'azote ou d'ammonium empruntés à l'acide carbonique, l'eau et l'oxyde d'ammonium ; mais nous n'avons pas prétendu inventer les faits, car c'est à Sennebier que remonte la découverte de la décomposition de l'acide carbonique ; c'est M. Boussingault qui, en 1838, a montré que les plantes décomposent l'eau ; c'est M. Schattenmann qui, en 1835, a découvert le rôle de l'ammoniaque dans la végétation.

Quant au système d'idées suivi dans ma leçon, je l'ai développé dans un Rapport fait à l'Académie, le 14 janvier 1839, et imprimé le même jour dans nos *Comptes rendus*.

L'ouvrage de M. Liebig a paru en novembre 1840.

2°. Nous avons considéré les animaux comme des appareils comburants qui brûlent du carbone, de l'hydrogène et de l'ammonium pour former de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxyde d'ammonium ; mais nous n'avons pas songé davantage à produire de nouveaux faits, car c'est à Lavoisier que remonte ce qu'on sait sur la combustion du charbon et de l'hydrogène dans les animaux ; c'est M. Boussingault qui a mis hors de doute, en 1838, la combustion de l'hydrogène ; j'ai moi-même complété ces vues en donnant, il y a dix ans, la formule de l'urée, et en faisant connaître sa conversion en carbonate d'ammoniaque par la fermentation.

3°. Nous avons distingué trois sortes d'aliments : 1° les aliments azotés qui sont destinés à l'assimilation et qui passent par les chylifères ; 2° les aliments gras qui sont mis en réserve pour les besoins de la respiration ; 3° les aliments non azotés et solubles qui sont absorbés directement par les veines. M. Liebig ne parle pas de ces distinc-

tions, si nécessaires pour expliquer l'élévation de température qui s'observe dès que le travail de la digestion commence.

4°. Nous avons dit que les matières qui passent dans les animaux par la digestion préexistaient dans les plantes. Or, MM. Prévost et Le Royer, dès 1824, ont posé en principe que l'albumine du chyle des herbivores provient tout entière des aliments herbacés dont ils se nourrissent. En faisant nous-même l'analyse de quelques aliments végétaux, nous avons complété cette idée.

5°. Nous avons professé que le sang s'artérialise dans le poumon, sans produire de chaleur, et qu'il respire réellement dans les capil-
du corps tout entier en produisant l'acide carbonique, l'eau et la
laires chaleur. Cette théorie est exposée dans une thèse du 15 juillet 1839. Il serait facile de prouver qu'elle a été professée en 1838.

Tout cela est donc antérieur à la leçon faite par M. Liebig en 1840, et publiée en 1842.

Il est de notoriété que depuis trois années mon enseignement est dirigé d'après les vues développées dans ma leçon du 20 août dernier. Seulement, l'année dernière, d'accord avec M. Boussaingault, je n'ai pas craint de montrer que ces vues suffisaient à expliquer tous les faits de la pratique, circonstance qui a déterminé mes élèves à me demander un résumé des vues générales propres à les guider dans leurs études de détail, ce qui a donné lieu à la publication de la leçon par laquelle j'ai terminé mon cours.

Dans cette leçon, nous avons voulu présenter un tableau des grands phénomènes de la nature organique, en partant de la composition de l'acide carbonique, de celle de l'eau, de celle de l'air, pour développer nos idées sur la nutrition et sur la respiration des animaux. Les recherches justificatives doivent faire la matière de cinq Mémoires, dont deux ont déjà paru. Le troisième s'imprime et nous regardons comme un devoir de ne rien changer à notre plan et de continuer nos études jusqu'à son entier accomplissement.

De l'action des métaux et de quelques-unes de leurs combinaisons sur l'ammoniaque à une température élevée;

PAR A. SCHROETTER,

Professeur de Chimie à Graetz.

(*Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XXXVII.)

L'auteur a confirmé, par de nouvelles analyses (1), que l'ammoniaque en passant sur du cuivre chauffé au rouge se

(1) L'analyse a été faite non pas avec l'eudiomètre, mais en brûlant l'hydrogène par l'oxyde de cuivre : dosant l'eau et recueillant l'azote sur l'eau alée, le gaz ammoniac passant sur le cuivre était fourni par un gazomètre.

décompose en ses éléments, le cuivre n'augmentant pas sensiblement de poids. L'ammoniaque éprouve le même genre de décomposition sans recourir à l'emploi du cuivre incandescent ; il s'est assuré que l'effet se produit en faisant passer le gaz à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, et ne renfermant que des fragments de porcelaine.

Pour expliquer le changement d'aspect qu'éprouve le cuivre, il semble à l'auteur qu'on ne peut admettre que cet effet soit dû à la formation préalable d'une combinaison du cuivre, soit avec l'hydrogène, soit avec l'azote, vu la composition du gaz à leur sortie de l'appareil. Tout ce qu'on pourrait admettre, c'est que le cuivre retient de l'ammoniaque : or l'expérience faite en oxydant un poids donné de cuivre réduit, donne des nombres qui s'accordent très-sensiblement avec les nombres fournis par le calcul pour du cuivre chimiquement pur.

L'azoture de cuivre, obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde de cuivre, est une poudre noire décomposable vers 300° en dégageant de l'azote et laissant du cuivre pour résidu : cette décomposition s'effectue en produisant une lueur rouge. Les actions mécaniques ne déterminent pas sa décomposition. Les acides exercent la même action que la chaleur ; ainsi, au contact de l'acide sulfurique, il y a dégagement d'azote et dépôt de cuivre métlliques. Si l'acide est capable d'attaquer le cuivre, la réaction est bien plus vive, par exemple, avec l'acide nitrique. Avec l'acide hydrochlorique sec, l'azoture donne du bichlorure de cuivre et du sel ammoniac. Le chlore donne avec lui du chlorure de cuivre, et il se dégage de l'azote. Avec l'ammoniaque, cet azoture ne dégage pas de gaz, il se produit peu à peu une coloration bleue.

La formation de l'azoture de cuivre commenee déjà bien avant l'ébullition de l'huile de lin, vers 250°, tandis que la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène ne commence qu'à la température de l'ébullition de ce liquide, ainsi que l'auteur s'en est assuré. Il faut néanmoins un oxydepeu cohérent.

L'analyse a prouvé que ce corps ne renfermait pas d'hydrogène : il est représenté par Az^2Cu^3.

L'auteur a aussi obtenu l'azoture de chrôme.

. — JANVIER 1842.

Mémoire sur l'induction;

PAR MM. A. MASSON ET BREGUET FILS.

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 23 août 1841.)

1. Si la cause des actions exercées par l'ambre frotté détermine les attractions magnétiques, il existe entre les deux ordres de phénomènes un lien dont la nature ne paraît pas suffisamment déterminée par les belles découvertes d'OErsted et d'Ampère. Les recherches de Faraday sur l'induction ont, il est vrai, donné à l'hypothèse qu'Ampère a émise sur la cause du magnétisme, un très-grand degré de vérité. Cependant il règne encore du doute sur l'existence des courants particulaires, et sur l'état de l'électricité dans les aimants. Rechercher les rapports qui unissent les phénomènes électro-dynamiques et magnétiques aux actions électriques simples exercées par les corps frottés, tel est le but que nous nous sommes proposé en commençant par l'étude des rapports qui existent entre les courants et l'électricité statique.

2. Les phénomènes nombreux dont la pile voltaïque a été la source paraissent tellement différents de ceux obtenus par les machines électriques connues avant Volta, qu'on a toujours attaché une grande importance aux faits qui, constatant l'identité des deux ordres de phénomènes, ramèneraient à une origine commune toutes les actions électriques et magnétiques.

Cette importance est devenue plus grande encore depuis qu'on a compris la possibilité de substituer l'électricité à la vapeur, comme force motrice.

C'est en effet parce qu'on ne connaît pas la corrélation des phénomènes magnétiques et électriques, qu'on n'a pas encore trouvé le moyen de tirer tout le parti possible des forces chimiques dont la puissance n'est nullement en har-

monie avec les effets électrodynamiques qu'on leur a fait produire.

3. Augmenter le nombre des faits qui prouvent l'identité des phénomènes électriques, quelle qu'en soit la cause, tel est le but que nous nous sommes proposé dans ce travail, nous réservant d'examiner ensuite les conditions auxquelles doit être soumise l'action électrique pour produire le magnétisme.

Après avoir mis hors de doute que sous certaines conditions et dans certaines limites l'électricité statique peut être transformée en courant et produire tous les phénomènes obtenus à l'aide de l'électricité voltaïque, il restait à prouver que réciproquement un courant électrique pouvait être en entier transformé en électricité statique.

La solution de ce problème est du plus grand intérêt pour ceux qui veulent construire des machines électro-magnétiques. En effet, l'électricité pouvant être employée comme force motrice à l'état statique ou dynamique, il faut, pour en tirer tout le parti possible, l'obtenir en entier dans un de ces deux modes. La partie du courant qui, dans les machines électro-magnétiques, se transforme en électricité statique est sans aucun effet, parce que ces machines n'ont pas été jusqu'ici construites de manière à tirer parti de la force motrice due à l'électricité statique, ou à la transformer en courant dont l'action viendrait s'ajouter à celle que produit l'électricité dynamique.

4. Comme plusieurs physiciens pensent que dans le contact ou les actions chimiques, un développement d'électricité statique précède toujours la production du courant, qui serait dû alors entièrement à l'écoulement de l'électricité statique préalablement produite, nous avons opéré, pour éviter toute objection, avec de puissantes machines électro-magnétiques. Nous avons essayé, à l'aide de ces instruments, de charger des condensateurs plus ou moins sensibles. Souvent nous avons employé des bouteilles de

Leyde, et, malgré les soins que nous avons pris, nous n'avons jamais pu accumuler sur les condensateurs des charges constantes et de même signe. Ce n'est que par intervalles que nos instruments accusaient de l'électricité statique en petite quantité; jamais nous n'avons pu obtenir de résultats constants et comparables. Ces phénomènes, déjà observés par plusieurs physiciens, sont faciles à expliquer. Obligés de mettre les extrémités des fils de l'extra-courant en contact avec les plateaux collecteurs des condensateurs comme on l'a toujours fait jusqu'ici, ces plateaux se déchargeaient immédiatement, et l'extra-courant ne pouvait laisser une charge au condensateur qu'à la condition d'enlever le fil de contact au moment même où l'électricité traversait le conducteur. Comme ce courant a toujours une grande tension, il traversait facilement le bois de nos appareils et donnait des signes très-variables. Nous verrons bientôt sous quelles conditions on peut cependant obtenir des effets satisfaisants et charger des condensateurs avec des courants électro-magnétiques; nous ne rapporterons pas les expériences nombreuses et pénibles auxquelles nous nous sommes livrés, à cause du peu de régularité des résultats, et nous signalerons seulement le fait important qui nous a mis sur la voie que nous devions suivre pour opérer avec exactitude et régularité.

5. Ayant aperçu des étincelles entre les plateaux de nos condensateurs, nous avons pensé que le courant ayant assez de force pour vaincre la résistance de la couche isolante, nous pourrions charger nos appareils par des explosions à distance. Avec de grandes et minutieuses précautions nous avons parfaitement réussi et trouvé ce fait important.

Un courant d'induction magnétique peut produire des étincelles à distance dans l'air, et charger fortement un condensateur; par conséquent, un courant d'induction peut être entièrement transformé en électricité statique.

C'est, nous le pensons, la première fois qu'on obtient

d'une manière qui ne laisse *aucun doute* l'étincelle à distance avec un simple courant. L'expérience précédente est d'autant plus concluante, que la source électrique étant toute magnétique, on ne peut attribuer le fait à aucune électricité de tension produite par la source en même temps que le courant.

6. On conçoit maintenant la possibilité de construire des machines électro-magnétiques produisant tous les phénomènes des machines électriques. Dans ces belles recherches sur l'induction, le Dr Faraday avait déjà, et sans succès, cherché à atteindre ce but; mais il ouvrait alors une nouvelle voie à l'électricité, et les recherches suivantes prouveront mieux encore que les précédentes la possibilité de résoudre prochainement ce problème.

7. Les courants d'induction magnétique ayant, comme nous l'avons déjà reconnu dans nos expériences de télégraphie électrique, une très-grande tension, traversaient facilement les différentes pièces de nos appareils que nous ne pouvions suffisamment isoler, et produisaient des effets très-variables.

Nous avons renoncé momentanément aux machines électro-magnétiques et employé des courants d'induction produits par les piles et des extra-courants; nous pûmes alors continuer les recherches que l'un de nous a déjà publiées sur les courants d'induction (1), recherches qui se trouvaient nécessairement liées à celles qui faisaient la base de nos investigations nouvelles.

8. Dans ce Mémoire, nous avons voulu seulement établir des faits qui nous ont paru nouveaux et dignes de l'attention des physiciens. Quand plus tard nous aurons apporté plus de développements dans les phénomènes d'induction, mieux étudié les rapports qui existent entre eux et les autres phénomènes électriques et magnétiques, nous examinerons avec détail les travaux des physiciens qui se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXVI, p. 337.

sont occupés du même sujet, et nous essayerons de rattacher à un fait unique et commun tous les phénomènes électriques et électro-dynamiques.

9. Nous diviserons notre travail en trois parties :

Dans la première partie nous exposerons quelques propriétés des courants et des piles ;

Dans la seconde nous traiterons de l'action mutuelle des courants et des rapports qui existent entre les courants d'induction et les extra-courants ;

La troisième contiendra quelques faits relatifs à la lumière électrique.

PREMIÈRE PARTIE.

Tension des courants électriques.

10. Lorsqu'un fil est traversé par un courant électrique, des points à égale distance des extrémités manifestent à l'électroscope condensateur des tensions électriques égales et contraires qui augmentent énormément quand on interrompt ou qu'on établit les communications.

Quoique les expériences propres à constater ces faits paraissent faciles, nous avons cependant éprouvé de grandes difficultés à obtenir des résultats constants et exacts par suite de particularités inhérentes aux phénomènes.

11. Nos appareils consistent en une pile à effet constant formée de cylindres de zinc et de cuivre séparés par des membranes et mouillés d'un côté par une dissolution de sulfate de cuivre, de l'autre par de l'eau. Le plus grand nombre d'éléments que nous avons employés a été de quarante. Pour fils nous nous sommes servis d'un fil de cuivre ayant pour longueur 1300^{m}, et pour diamètre $2^{mm},5$. Nous l'avons partagé en deux parties égales de 650^{m} qui, juxtaposées, ont été enroulées de manière à former une bobine M, *Pl. III, fig.* 1 et 4, ayant $0^{m},23$ de hauteur, $0^{m},17$ de diamètre intérieur, et $0^{m},22$ de diamètre extérieur, dont l'épaisseur était par conséquent de $0^{m},05$. Les deux fils pou-

vaient être réunis en un seul; ils étaient entourés d'une double enveloppe de coton; la soie qui eût été préférable, à cause de son meilleur pouvoir isolant, entraînant des dépenses trop considérables, n'a pas été employée.

Deux autres fils de 650^m de longueur formaient deux bobines pleines, *fig.* 2, ayant pour diamètre 0^m,16 et hauteur 0^m,23. Une quatrième bobine P, *fig.* 5, était formée d'un fil de cuivre de 0^m,25, ayant pour longueur 650^m. Ce fil était entouré de soie et goudronné; son diamètre était 0^m,25; la bobine avait 0^m,23 de hauteur et 0^m,06 de diamètre intérieur. Le fil était placé autour d'un cylindre de zinc pouvant recevoir dans son intérieur un cylindre de fer.

Un autre cylindre de fer, *fig.* 3, ayant pour largeur 0^m,23, pour diamètre 0^m,16, et pesant 27 kilogrammes, pouvait être introduit dans la bobine M, de même que la bobine, *fig.* 2, pouvait aussi y être introduite.

Pour interrompre les courants et obtenir isolément les courants d'induction ou les faire circuler tous deux dans le même sens, nous avons fait usage d'un appareil, imaginé et construit par l'un de nous, auquel nous donnerons le nom de *rhéotrope*, et dont voici la construction, *fig.* 8. Cet instrument est composé de cinq roues dont les dents sont alternativement de laiton et de bois; ces roues sont traversées par un axe en fer isolé partout à l'aide de boîtes en verre.

La première roue AB sert uniquement à interrompre le courant principal. Les quatre roues sont disposées de manière qu'une dent de cuivre, dans les roues extrêmes, soit vis-à-vis une dent de bois dans les roues du milieu. Des lames de cuivre CB', C''B'', etc., frottent sur les roues et établissent les communications, de même que des petits ressorts n, n', n'', qui passent sur des collets en cuivre laissés dans les roues. Les lames de cuivre BC, etc., touchant alternativement les dents de cuivre et de bois, il est facile de saisir comment on obtiendra toujours dans le même sens, en xy, les deux courants alternatifs d'induction.

Supposons que le courant d'induction, au moment où on établit les communications, prenne la direction Mn^{IV}, il viendra dans la lame de cuivre *ap*, de là, par R, dans la roue dont la dent de cuivre touche la lame B^{IV} C^{IV}, de là dans l'écrou métallique F'H' qui serre les lames, et ensuite, traversant *xy*, il suivra H F, C'B', R'M.

Au moment où l'on interrompra les communications, le courant, partant de N, suivra la route suivante : Na'p', $n^{IV}C^{IV}$, H'F', *xy*, HF,C'R'M. Pour avoir un seul courant il suffira d'interrompre les communications en enlevant les lames B''C'' et B'''C'''.

Cet appareil fort simple pourra, sans aucun doute, être employé avec beaucoup de succès dans les machines électro-magnétiques.

Outre ces différentes dispositions, nous avons employé, pour recueillir l'électricité, des électromètres condensateurs, dont l'un était formé de plans de cuivre et l'autre de plans de verre platinés. Un galvanomètre était formé de longs fils enduits de gomme laque. Dans l'un, formé de plusieurs fils fins superposés, on pouvait à volonté allonger la longueur du fil conducteur.

12. L'appareil étant disposé comme on le voit *fig.* 1, si l'on faisait communiquer le point A avec l'un des plateaux d'un condensateur, l'autre plateau communiquant avec le sol, on obtenait des charges d'électricité statique pendant que le courant traversait la bobine. Le signe électrique était le même que celui qu'aurait donné le pôle de la pile voisin de A : négatif si A est le point en communication avec le condensateur, positif si c'est B. La charge devenait très-forte si les deux points A et B communiquaient avec les deux plateaux du condensateur; les signes obtenus indiquaient un courant de même sens que celui de la pile.

13. Nous avons remarqué dans ces expériences que le condensateur ne prenait aucune charge quand l'un des points A ou B était complétement isolé; il est nécessaire

qu'un courant dérivé puisse exister entre A et B, pour qu'en plaçant un condensateur dans le circuit, il donne des signes d'électricité. Quand nous faisions communiquer l'un des points A ou B avec le sol, le courant s'établissait à travers ce sol et la personne qui touchait le condensateur, ainsi que nous l'a démontré un galvanomètre très-sensible; et ce courant dérivé, que nous aurions dû croire très-faible, pouvait vaincre de très-grandes résistances. Nous avons placé, en effet, plusieurs personnes, des colonnes d'eau, de longs fils métalliques dans ce courant dérivé, et le galvanomètre indiquait toujours son passage. Quand l'aiguille de l'instrument n'était plus sensible à l'action de ce courant dérivé, nous ne pouvions plus charger le condensateur qui, lui-même, possédait une grande sensibilité.

14. Il y a deux manières d'expliquer ce phénomène : nous allons les exposer et les discuter.

On peut admettre que toute l'électricité produite par la pile ne passe pas dans le fil, et qu'en prenant un courant dérivé dont le condensateur fait partie, les électricités qui se combinaient dans l'intérieur de la pile viennent se réunir sur le plateau, et le charger. Dans ce cas les pôles de la pile seraient chargés d'électricité statique, même quand une portion de cette électricité traverserait un fil conducteur.

Ces actions dérivées statiques ne nous ont pas paru s'accorder entièrement avec les théories actuelles de la pile. En effet, si les pôles sont le siége d'électricité statique, on peut recueillir sur chacun d'eux, et avec des plans d'épreuve, l'électricité dont il est chargé; ensuite, en touchant le condensateur avec un seul point, A ou B, l'autre étant complétement isolé, on doit pouvoir le charger. Nous n'avons jamais pu obtenir jusqu'ici aucun de ces deux résultats.

On peut dire, dans une seconde explication, que le fil étant très-long, est chargé, en tous ses points, à égale dis-

tance des pôles, d'électricité de signe contraire qui tend constamment à se combiner par ce fil et par la pile; que ces deux électricités, sans cesse en présence, se maintiennent en équilibre et ne peuvent être recueillies et séparées du fil que dans le cas où on leur permettra d'agir plus efficacement l'une sur l'autre. Dans cette hypothèse, qui nous paraît préférable à la première, parce qu'elle semble plus d'accord avec les faits consignés dans ce Mémoire, on ne pourrait jamais charger un condensateur si le fil conducteur est très-court, ce qui est conforme à l'expérience. Sans accorder une entière confiance à cette manière d'expliquer le fait en question, nous croyons devoir cependant l'adopter; elle recevra, en effet, de nouvelles confirmations des expériences qui vont suivre.

15. Quelle que soit l'explication qu'on adopte, on peut considérer comme certain qu'*un courant voltaïque étant lancé dans un fil très-long, si l'on touche deux points à égale distance de ses extrémités par des fils conducteurs communiquant avec les deux plateaux d'un condensateur, ce dernier se trouve chargé d'électricité dont le signe indique un courant dérivé de même sens que celui de la pile.*

La polarité des colonnes liquides, traversées par des courants, observée par M. Peltier (*Compte rendu,* tome VII, page 76), semble avoir beaucoup d'analogie avec les faits précédents.

16. Lorsque les points A et B sont en communication avec les deux plateaux d'un condensateur, on obtient sur ce dernier de très-fortes charges au moment de l'interruption. Le signe de l'électricité indique un courant de signe contraire au premier. Cet extra-courant condensé marche donc, ainsi que l'avait reconnu le docteur Faraday, dans un sens contraire à celui du courant de la pile. Ici, comme précédemment, nous avons reconnu la nécessité de former, avec le condensateur et l'extra-courant, un circuit complet. Si

l'on isole un des points de l'extra-courant, on n'obtient aucune charge; dans ce cas la tension du courant est tellement grande, que nous avons eu les plus grandes peines à isoler un des fils.

On ne peut obtenir des signes d'électricité constants aux appareils condensateurs qu'en plaçant un des fils sur un plateau, et tirant avec l'autre fil des étincelles de l'autre plateau; sans cette précaution on n'obtient aucune charge, les électricités se combinant immédiatement, après la charge, par les fils conducteurs. La tension électrique est tellement grande dans ce cas, que nous avons brûlé le platine de notre électroscope, et que, pour avoir des charges incapables de projeter les feuilles de nos instruments contre les cages en verre et de briser ces feuilles, nous avons été obligés d'employer des plaques de verre et de résine dont l'épaisseur a varié depuis 2 millimètres jusqu'à 25, sans que pour cela nous eussions cessé d'obtenir des étincelles à des distances sensibles. Avec une plaque de résine de 25 millimètres nous avons accumulé sur l'instrument des charges très-fortes.

DEUXIÈME PARTIE.

Transformation des courants induits en électricité statique.

17. La bobine M a été placée dans le circuit, de manière qu'un des fils de 650 mètres, étant traversé par le courant, induisait l'autre fil de 650 mètres; les deux extrémités de ce dernier fil communiquaient à un électroscope condensateur dont le corps isolant était formé d'une lame de verre ou de résine d'épaisseur variable.

Le fil A′ (*fig.* 4) étant placé sur le plateau supérieur du condensateur, on pouvait, avec le fil B′, tirer des étincelles du plateau inférieur chaque fois qu'on interrompait le circuit de la pile; le condensateur possédait alors de fortes

charges d'électricité dont le signe indiquait le même courant qu'on aurait obtenu dans un rhéomètre. Pour avoir de la certitude dans les signes électriques, nous ne prenions que le courant produit, au moment de l'interruption, à l'aide de notre rhéotrope.

Le courant induit au moment de l'établissement du courant de la pile produisait toujours des actions statiques très-faibles ; il ne donnait pas d'étincelles et ne chargeait que faiblement le condensateur. Nous avons répété les expériences de M. Henry avec des appareils semblables aux siens, et nous sommes parvenus à obtenir des courants également forts au moment de l'interruption et de la fermeture du circuit; mais ces appareils donnaient des résultats très-faibles comparativement à ceux que nous obtenions avec les nôtres au moment où le circuit était rompu.

18. Toutes ces expériences montrent qu'un courant électrique, quelle qu'en soit la source, peut être transformé en électricité statique. En plaçant dans le circuit des batteries de bouteilles de Leyde, on obtenait, au moment de l'induction, des secousses dont l'intensité augmentait jusqu'à une certaine limite avec le nombre des bouteilles. Les chocs communiqués dans ce cas n'étaient pas moins forts que dans les circonstances ordinaires de l'induction. Ainsi l'interposition, dans le courant induit, d'un condensateur d'une certaine dimension, n'influe en rien sur l'action physiologique du courant produit au moment de l'interruption du circuit.

Lorsqu'un courant est le résultat d'une décharge instantanée, l'électricité produit des effets de tension ou d'intensité; lorsque la même quantité d'électricité se décharge lentement, elle produit des effets de quantité : souvent elle produit à la fois des effets qui dépendent de l'intensité et de la quantité; dans tous les cas une même quantité d'électricité ne peut produire qu'une quantité de force vive déterminée, et ces expressions, *intensité* et *quantité*, ne

doivent indiquer que des différences dans la durée de la propagation d'une quantité donnée d'électricité. Telles sont les conséquences que nous croyons pouvoir tirer des faits précédents, où nous voyons un courant très-faible en intensité être amené à l'état d'électricité statique, et produire des effets de tension très-puissants. On sait, au contraire, que de l'électricité statique, s'écoulant à travers un conducteur, peut produire tous les effets d'un courant très-faible en intensité et très-fort en quantité.

Rapport entre les courants d'induction et les extra-courants ou courants dérivés.

19. On a pris, comme courants d'induction, les fils A', B' de la bobine M, *fig.* 4, et les fils A et B comme extrémités de l'extra-courant. Si les fils A', B' sont réunis, le courant dérivé obtenu au moment de l'interruption du circuit est faible ou nul.

M. Faraday avait annoncé que toujours l'extra-courant était nul, et M. Masson (1) avait annoncé que le phénomène observé par M. Faraday n'était pas toujours vrai, et que, suivant les circonstances de l'opération, on pouvait avoir un courant extra assez intense. Les rapports de longueur des fils inducteurs et induits déterminent l'action; dans certains cas elle est nulle, dans d'autres elle est très-intense.

Nous avons ajusté au fil A'B', *fig.* 4, un fil de 650^{m} ou une *colonne d'eau* de longueur variable, et nous avons vu croître successivement les effets de l'extra-courant.

En plaçant une personne dans le courant d'induction, les commotions du courant d'induction et de l'extra-courant étaient égales. Ce dernier fait semble prouver qu'il n'y a pas destruction du courant d'induction par l'extra-courant et réciproquement, mais que l'*action se partage entre les fils, proportionnellement à leur conductibilité.*

---

(1) Mémoire déjà cité.

20. En employant les 1300^m de la bobine M comme courant principal, et en plaçant dans cette bobine le cylindre de fer, *fig.* 3, l'effet de l'extra-courant est considérablement diminué, ce qui est conforme au fait observé par M. Masson dans le Mémoire déjà cité. Ainsi, suivant sa masse et la longueur du courant principal, le fer peut avoir des actions variables; il peut augmenter l'action ou l'anéantir.

Comme il nous paraît difficile d'admettre, d'après ce qui précède, que quelque électricité soit détruite dans ces actions à distance, il nous reste à étudier cette action très-remarquable du fer dans tous ces phénomènes, action intimement liée aux propriétés magnétiques des corps.

21. Ces faits expliquent complétement la différence qui existe entre certains phénomènes observés par MM. Henry et Faraday, lorsqu'ils ont placé des hélices fermées entre des hélices inductives et induites; ces physiciens sont arrivés quelquefois à des résultats contraires. L'expérience suivante montrera que tous ces phénomènes sont identiques, quelle que soit la disposition particulière de l'appareil.

Nous avons pris, *fig.* 5, trois hélices AB, A′B′, A″B″. AB induisait A″ B″; en ajoutant à A′ B′ un long fil ou une colonne d'eau, en faisant varier en un mot la conductibilité de A′B′, on a pu obtenir dans A″B″ des effets nuls ou très-intenses. On voit donc par cette expérience combien est grande l'influence exercée par la conductibilité de l'écran.

Nous avons commencé l'examen du rôle que joue dans tous ces phénomènes l'écran interposé, consistant dans une hélice ou une plaque métallique.

22. Le fait suivant nous a paru mériter des physiciens une attention spéciale, et conduire à une explication assez probable de l'induction magnétique. Nous avons pris la bobine M, *fig.* 4, dans laquelle les fils A′ et B′ faisaient le courant induit, et les fils A et B l'extra-courant. En pre-

Davy (*Annales de Physique et de Chimie*, tome XX, page 168), dans ses belles expériences sur la lumière des piles, ne paraît pas avoir aperçu des étincelles à distance dans le vide barométrique en prenant pour pôle d'une pile des boules métalliques. Il nous paraît très-probable que dans ce cas la lumière qu'il a obtenue avec des métaux était le résultat de l'incandescence d'une vapeur produite par le courant dans la matière qui formait les pôles de la pile, ce qui constituait alors un véritable courant électrique dans de la vapeur. M. Masson (*Comptes rendus*, tome VII, page 671) et récemment M. de la Rive (*Archives de l'électricité*, n° 1), ont prouvé, par plusieurs expériences, la vérité de cette assertion. La lumière obtenue dans le vide à l'aide de piles très-puissantes, a toujours paru jusqu'ici le résultat de l'incandescence d'une vapeur. M. Faraday, dans plusieurs expériences, avait obtenu de petites étincelles à des distances très-petites (*Experimental researches on electricity*, nos 915, 957, 958); mais ce savant n'a jamais affirmé qu'elles n'étaient pas dues à la combustion de parties métalliques à la distance très-petite où ses pôles étaient placés (1074). Nous avons pu, à l'aide de nos appareils, résoudre enfin ce problème et obtenir à de très-grandes distances des étincelles dans le vide, au moyen d'un très-petit nombre d'éléments, en produisant des courants d'induction d'une grande puissance. La lumière produite par ce moyen ne nous a pas paru avoir la propriété qu'on lui avait supposée jusqu'à ce jour.

25. Pour produire la lumière électrique dans le vide, nous avons employé en dernier lieu l'instrument connu sous le nom d'*œuf électrique*. Nous avons commencé nos expériences avec des baromètres munis à leur extrémité fermée, d'un fil de platine soudé au verre; mais bientôt nous avons été obligés de renoncer à cette manière d'opérer, parce que le courant amenant souvent le fil de platine à l'incandescence quand ce dernier touchait le mercure, déterminait

la rupture de nos baromètres ou produisait des vapeurs mercurielles qui, en se déposant sur le verre, conduisaient le courant. L'emploi d'un baromètre offrait donc de grandes difficultés, et nous ne pouvions obtenir des effets intenses qu'avec beaucoup de difficultés. Nous avons au contraire parfaitement réussi avec l'*œuf électrique*, que nous plaçions dans l'extra-courant de notre bobine de 1300 mètres. Nous agissions avec une pile à effet constant précédemment décrite, dont le nombre des éléments a été successivement augmenté. Après beaucoup d'essais, nous avons pu nous arrêter à 8 éléments; en augmentant leur nombre nous n'avions pas dê résultats plus remarquables. Après avoir fait le vide dans notre appareil avec une bonne machine à double épuisement, nous avons placé à une distance de 2 millimètres les boules de laiton, et nous avons fait passer l'extra-courant dans le vide; nous avons obtenu alors de très-belles étincelles, très-brillantes au moment de l'interruption du circuit. Pendant le mouvement du rhéotrope, on éloignait peu à peu les boules sans que la lumière disparût: elle changeait seulement de couleur. La distance des boules a été portée jusqu'à 2 centimètres sans que la lumière cessât d'apparaître et de présenter les propriétés suivantes:

La boule et toute la tige formant le pôle positif de l'extra-courant sont entourées d'une atmosphère violette; la boule négative est entièrement nue. Entre les deux boules existe une aigrette lumineuse, une espèce de flamme rougeâtre dont la boule négative est la base, et l'on aperçoit sur cette même boule une multitude de petits points très-brillants qui représentent une espèce de bouillonnement. Souvent, en augmentant encore la distance des boules, nous avons aperçu l'aigrette interrompue par un petit intervalle obscur, *fig.* 7. De la tige de laiton positive s'échappaient de temps en temps des éclairs très-brillants, de petites flammes blanches bordées de bleu formant la base d'arc d'un rouge violacé qui se terminaient à une pareille flamme sur la boule négative.

26. La lumière s'arrête quelquefois pendant quelques secondes, pour recommencer avec la même intensité et à la même distance des boules.

Cet effet était dû, sans doute, à quelques variations dans l'intensité du courant ; on peut arrêter l'opération pendant plusieurs secondes et faire de nouveau partir l'étincelle à la distance de 2 centimètres. Si l'on suspendait le courant pendant plusieurs minutes, il était nécessaire, pour obtenir de nouveau l'étincelle, de rapprocher la boule à une très-petite distance.

De ce qu'on peut suspendre l'opération pendant plusieurs secondes, nous concluons qu'on ne doit pas attribuer la lumière électrique à une incandescence de matière. Si l'étincelle ne peut être reproduite qu'en ne laissant le phénomène suspendu que pendant un temps très-court, c'est que probablement, par le passage continuel du courant, le métal acquiert une faculté conductrice, une disposition particulière à transmettre plus facilement le mouvement électrique. Ce phénomène aurait quelque analogie avec celui que présentent des verges dont les molécules, une fois dérangées de leur position d'équilibre, mettent à y revenir un temps plus ou moins long, et deviennent plus faciles à ébranler avant d'être revenues à leur état d'équilibre stable.

La permanence de la lumière électrique obtenue dans ces expériences n'est évidemment qu'apparente ; la flamme que nous obtenons résulte d'une succession d'étincelles dont le nombre peut être déterminé exactement, puisqu'il est égal à celui des interruptions produites par la roue dentée.

26. Pendant tout le temps que la lumière apparaît dans le vide, l'eau est décomposée dans un voltaïmètre placé dans l'extra-courant ; un galvanomètre, faisant partie du circuit, est lui-même dévié ; mais ce qu'il est important de signaler, c'est que ces deux instruments n'indiquent qu'un

courant très-faible, et qui est dirigé dans le sens qu'on doit attribuer à l'extra-courant. Les décharges instantanées qui produisent la lumière électrique agissant trop fortement sur un galvanomètre sensible dont les aiguilles sont très-vite altérées, nous avons employé une simple lame de cuivre isolée faisant neuf tours sur elle-même.

Nous avons obtenu avec cet instrument une déviation de 15 à 20°; aussitôt que la flamme cessait de se montrer dans le vide, l'eau n'était plus décomposée et l'aiguille du galvanomètre revenait au zéro; nous n'avons jamais pu obtenir une décharge complétement obscure. De nouvelles recherches nous permettront peut-être, en modifiant convenablement nos instruments, d'arriver à ce résultat. Le barreau aimanté a été sans action sur la lumière électrique; mais nous disposons un appareil, afin de répéter cette expérience d'une manière plus décisive. En changeant les pôles de la pile, les effets changeaient sur les boules; la nouvelle boule positive était seule éclairée avec sa tige. Nous avons fait quelques tentatives pour apprécier l'effet calorifique de cette lumière électrique sans pouvoir obtenir des résultats satisfaisants. C'est une question importante, et que nous examinerons avec des appareils et des soins convenables.

27. On a déjà étudié, et à plusieurs reprises, la couleur que prenait la lumière électrique lorsqu'elle jaillissait de boules métalliques de différente nature; nous n'avons pas négligé de soumettre à un nouvel examen les modifications que la nature des substances qui servent de pôle, peuvent apporter dans la couleur de la lumière obtenue par nos appareils.

Nous avons employé des boules en or, argent, platine, cuivre, zinc, laiton, fer, acier, et des pointes de charbon. Cette dernière substance provenait des cornues à gaz de houille. Nous avons combiné toutes ces boules de différentes manières, or et laiton, cuivre et fer, etc., avec les

boules en laiton et en zinc, nous avons constamment observé des étincelles brillantes, bordées de bleu. Avec le fer on obtenait souvent des fulgurations et des étincelles semblables à celles qu'on remarque en frottant un fil de cuivre servant de pôle à une pile contre un morceau de fer placé à l'autre pôle.

Le charbon offrait aussi ce phénomène ; mais, dans tous les cas, l'apparence constante était cette atmosphère violette qui entourait toute la boule et la tige positives. En substituant aux boules des pointes de platine ou de cuivre, l'aigrette devenait plus grande et plus belle, la pointe et la tige positives étaient toujours entourées de l'auréole violette. Nous avions remarqué que l'auréole de la tige s'étendait d'autant plus loin au-dessus de la boule, que la tige avait un plus petit diamètre ; nous avons alors employé une hélice en platine de 2 décimètres de long et formée d'un fil très-fin et très-long : le pôle négatif était une boule en platine.

L'apparence lumineuse devint alors fort belle et curieuse ; le fil de l'hélice était complétement entouré d'une lueur violette, malgré sa grande longueur. Entre la pointe de l'hélice et la boule existait une aigrette de 2 centimètres de longueur qui suivait tous les mouvements qu'on imprimait à l'hélice. En formant ainsi dans le vide divers dessins avec un fil très-fin de platine, on peut les rendre lumineux, ce qui produit un très-bel effet.

Les étincelles partaient toujours des pointes de charbon à une distance beaucoup plus grande que celle où il fallait placer les métaux au commencement de l'expérience ; nous avons constamment obtenu du premier coup l'étincelle à 2 et 3 millimètres de distance des pointes de charbon ; la flamme située entre les pointes était d'un rouge vif, et tout le charbon et la tige positifs entourés d'une atmosphère violette.

L'eau du voltaïmètre était décomposée pendant tout le

temps que la lumière apparaissait entre les pointes du charbon.

28. Convaincus que tous ces effets ne différaient de ceux obtenus par de l'électricité de tension que par l'intensité du courant, nous avons essayé avec succès de les reproduire avec des machines électriques ou des bouteilles de Leyde.

Après plusieurs tâtonnements nous sommes arrivés à trouver un rapport tel, entre la distance des boules et l'intensité de la décharge, que nous produisions à volonté, soit avec une machine électrique, soit avec une bouteille de Leyde, les mêmes phénomènes que ceux obtenus avec nos appareils d'induction. Enfin, en plaçant sur un carreau étincelant ordinaire, les deux fils de l'extra-courant, nous avons reproduit, d'une manière continue, le phénomène de la lumière électrique, tout aussi bien qu'avec une machine électrique ordinaire.

29. La fixité que nous pouvions donner à la lumière électrique nous a permis de commencer son étude. Vue avec le polariscope de Savart, elle n'offre aucune trace de polarisation; le spectre qu'elle donne quand on la regarde avec un prisme très-dispersif offre toutes les couleurs du spectre. En examinant la tige ou un fil entouré de la lumière violette, on observe plusieurs tiges ou fils parfaitement séparés et offrant chacun une couleur spéciale qui se suivent dans l'ordre des couleurs du spectre.

La lumière électrique, telle que nous la produisons, n'est pas continue, mais provient d'une multitude d'étincelles qui se succèdent à des intervalles plus ou moins rapprochés; il est donc probable que les phénomènes de forme et de couleur que nous avons observés ne sont que des illusions d'optique qui demandent une étude nouvelle et approfondie.

Influence exercée sur la lumière électrique par le nombre des éléments de la pile, la longueur du fil et le fer placé dans la bobine.

30. La lumière électrique disparaît aussitôt qu'on place le fer dans la bobine.

Avec le même nombre d'éléments et la moitié seulement de la bobine, l'effet lumineux se produisait encore, mais beaucoup plus faible qu'avec les 1300 mètres de fil. En fermant le second fil la lumière disparaissait complétement; dans ce cas, le fil d'induction fermé produisait la même action que le fer.

En substituant le courant d'induction à l'extra-courant, le phénomène lumineux se produit encore complétement. Ce fait prouve qu'on peut induire un courant dans un fil ouvert, et que l'induction est un phénomène d'électricité statique.

L'électricité statique qui, au moment de l'induction, se manifeste aux deux extrémités du fil, se combine immédiatement dans le fil, à moins qu'on ne la condense par les moyens que nous avons indiqués, ou qu'elle puisse vaincre la résistance du milieu.

31. Nous avons augmenté successivement le nombre des éléments, que nous avons porté à 30. Avec ce nombre la bobine de 1300 mètres agissait, au moment de l'interruption du circuit, sur tous les corps extérieurs, et l'on en tirait de très-vives étincelles; l'effet lumineux était alors diminué, l'électricité se perdant par tous les points de notre appareil. Nous avons vu qu'il était inutile de porter au delà de 16 le nombre des éléments, et même avec 8 nous obtenions encore de très-beaux effets, pourvu que le vide soit bien fait. En prenant 30 éléments, il suffisait de mettre un des fils de l'extra-courant en contact avec une des boules de l'œuf électrique, et l'autre boule étant en communication avec le sol, pour obtenir la lumière, ce qui prouve l'énorme tension de cette électricité.

32. La forme des hélices paraît aussi avoir une grande influence; car, en prenant deux hélices pleines de 650 mètres, et les plaçant bout à bout, nous n'avons obtenu que très-peu d'effet avec une pile de 30 éléments.

Une même longueur de fil formant une hélice creuse, agit plus efficacement qu'une même longueur de fil formant une hélice pleine.

En plaçant une hélice pleine de 650 mètres dans la bobine de 1300 mètres, et en formant du tout un fil de 1950 mètres, l'effet a été fort diminué en employant la pile de 30 éléments; dans ce cas, la tension du courant était probablement trop faible.

L'effet maximum est lié à la longueur du fil, à son isolement et à sa disposition, et si l'on pouvait parvenir à un isolement complet, on produirait avec un très-petit nombre d'éléments, ou même avec de simples aimants, des effets de lumière d'une grande intensité. En augmentant la force des appareils de Pixii, on pourra parvenir à obtenir de très-beaux effets de lumière électrique dans le vide avec de simples aimants. Nous avons commencé l'étude des rapports qui existent entre la force des courants et tous ces phénomènes de tension; mais nous avons jusqu'ici éprouvé de très-grandes difficultés dans la construction d'appareils convenables pour mesurer les effets statiques ou dynamiques.

Un seul fait général paraît ressortir des mesures que nous avons prises. On peut diminuer considérablement la force du courant, mesurée par une boussole de tangentes, sans altérer notablement les commotions ou la lumière électrique produite par l'induction.

Il est nécessaire pour obtenir quelques éclaircissements sur tous ces phénomènes, de comparer les effets statiques aux effets dynamiques, et c'est ce qui fait l'objet de nos recherches actuelles.

Conclusions.

33. 1°. Lorsqu'un fil très-long est traversé par un courant voltaïque, des points situés à égale distance des extrémités de ce fil, agissent sur l'électroscope condensateur, comme s'ils étaient chargés d'électricité statique ;

2°. Au moment où l'on ferme, et mieux au moment où l'on ouvre le circuit, la tension de cette électricité statique paraît augmenter et acquérir une très-grande valeur par l'enroulement du fil en hélice ;

3°. Lorsque le fil très-long forme une hélice, la tension augmente assez aux points d'interruption pour obtenir dans le vide un courant dérivé produisant des étincelles qui jaillissent à la distance de $0^m,02$;

4°. Les phénomènes d'induction paraissent dus à des actions exercées à distance sur les fils voisins par de l'électricité statique, et rentrer ainsi dans les phénomènes électriques obtenus par les machines ordinaires ;

5°. La lumière électrique produite dans le vide par des extra-courants ou des courants d'induction, présente tous les caractères assignés à la lumière électrique produite dans les mêmes circonstances, par des machines ou des bouteilles de Leyde.

6°. Quelle qu'en soit la source, l'électricité présente toujours les mêmes phénomènes et les mêmes actions ;

7°. Une même quantité d'électricité peut être amenée de l'état statique à l'état dynamique, et réciproquement de l'état dynamique à l'état statique. Enfin, on doit entendre par ces mots *intensité, quantité d'électricité*, des quantités égales de force vive électrique qui ne diffèrent que par la durée de leur action.

Sur l'induction de la décharge de la bouteille ;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Ce Mémoire contient les résultats que j'ai décrits dans mon Mémoire publié dans le tome IV des *Archives de l'Électricité*, p. 136, et que j'ai confirmés par de nouvelles recherches ainsi que la continuation de ce sujet, dont j'ai fait part au congrès de Florence. On sait que la découverte de l'induction produite par la décharge de la bouteille, faite d'abord par M. Henry, de Princeton, se faisait dans le même temps par M. Masson en France, par M. Riess à Berlin, par M. Marianini et par moi-même en Italie. En prenant le magnétisme communiqué par le courant induit pour avoir l'indication de la direction et de l'intensité de ce courant, tous ces physiciens étaient tombés d'accord sur les lois de ce phénomène. M. Riess seulement, en se servant pour cela de l'échauffement produit par le courant d'induction dans le fil métallique qu'il parcourt, n'était pas parvenu à en donner la direction. Il fallait chercher à faire parler le galvanomètre, pour abandonner le procédé de l'aimantation que les belles recherches de Savary ont démontré bien loin d'avoir toute la constance et toute la généralité que le sujet aurait exigé. Je suis parvenu le premier à obtenir des signes très-manifestes et déterminés au galvanomètre, produits par les courants d'induction de la décharge de la bouteille. J'ai pris pour cela un galvanomètre de Gourjon pour les courants thermo-électriques, dans lequel le fil fait 400 tours au moins autour de l'aiguille. J'ai employé des spirales planes dont chacune se compose de 23 mètres de fil de cuivre de $\frac{2}{3}$ de millimètre de diamètre, et couvert de soie. Ces spirales sont faites en fixant le fil sur une planche avec de la cire à cacheter, et en donnant une

couche de vernis sur toute la spirale. Ces planches, sur lesquelles les spirales sont fixées, se meuvent parallèlement l'une à l'autre dans une coulisse faite sur une planche ou espèce de table; avec cette disposition, les spirales peuvent se rapprocher plus ou moins l'une de l'autre et se fixer avec des vis de bois; tous les centres de ces spirales sont sur une même ligne et à la même distance de la planche horizontale. Avec deux de ces spirales très-rapprochées l'une de l'autre, de manière à n'être séparées que par une lame de verre de 1 $\frac{1}{2}$ millimètre, on obtient une étincelle d'induction très-sensible, avec la décharge de la plus petite bouteille de Leyde qu'on puisse faire, avec un flacon d'eau de senteur. Les batteries que j'ai employées étaient de 4, 8, 10, 12 bouteilles, et avaient $0^{m.c.},3864$, $0^{m.c.},6828$, $0^{m.c.},9660$, $2^{m.c.},152$ de surface armée.

Avant d'exposer les résultats que j'ai obtenus, j'avoue que, surtout avec des charges d'une tension un peu forte, j'ai toujours vu quelque étincelle jaillir dans quelque point du circuit du galvanomètre. Il arrive aussi, presque constamment, que les premiers courants font de manière que le système n'est plus astatique, et l'aiguille ne revient pas à zéro. L'aiguille revient peu à peu au méridien, et à ce point les courants successifs ne la troublent plus de sa position d'équilibre. J'ai tâché de construire des galvanomètres avec des couches de vernis isolants, comme ceux que Colladon a employés dans ses expériences; mais je n'ai pas obtenu des résultats plus satisfaisants. Pour bien s'assurer du mouvement de l'aiguille, il faut répéter chaque expérience, en changeant de place les deux chevilles du galvanomètre: la déviation de l'aiguille doit se faire en sens contraire au précédent, si c'est un courant électrique qui le produit. C'est en opérant de cette manière que je n'ai jamais pu obtenir des signes de courant en faisant écouler lentement la charge d'un conducteur de la machine, ou celle de la batterie par le fil du galvanomètre. Il serait important de va-

rier ces expériences, et de les tenter avec des galvanomètres à fil très-long et très-isolé.

Les résultats que je vais rapporter ont toujours été obtenus en répétant deux fois la même expérience et en changeant chaque fois de place les extrémités du galvanomètre.

Avec ma batterie de 12 bouteilles chargée à des degrés différents de tension, et les deux spirales séparées par une lame de verre, j'ai obtenu les résultats suivants :

Tension de la batterie.	Déviation produite par le courant secondaire ou induit.
10°	4°
20°	8°
30°	12°
40°	16°

La direction du courant secondaire est toujours la même que celle du courant de la bouteille, qui est dirigée de la surface qui communique au conducteur de la machine à l'autre qui communique au sol. Si l'on augmente davantage la tension de la batterie, l'aiguille du galvanomètre est poussée, toujours dans le même sens, jusqu'à 90°.

J'ai comparé les effets de deux batteries de 4 et de 8 bouteilles pour les mêmes degrés de tension, et j'ai obtenu pour les courants secondaires ou d'induction, les nombres suivants :

Tension.	Avec les 4 bouteilles.	Avec les 8 bouteilles.
10°	3°	4°
20°	4°	7°
30°	6°	9°
40°	8°	10°
50°	10°	16°

Les deux spirales étaient toujours à la distance la plus petite possible entre elles, et n'étaient séparées que par une lame de verre. La direction du courant secondaire a

été toujours comme la précédente, c'est-à-dire la même que celle du courant de la bouteille. Ces résultats prouvent évidemment que l'intensité du courant secondaire varie proportionnellement à la quantité d'électricité qui se décharge à travers le circuit de la bouteille. M. Riess est parvenu, en employant son procédé de l'échauffement du fil, au même résultat.

Si l'on fait varier la distance entre les deux spirales, le courant secondaire ne change pas pour cela de direction : il s'affaiblit d'abord rapidement, se réduit à zéro, mais sa direction ne s'intervertit pas. En étudiant le courant secondaire par l'aimantation, on trouve, à une certaine distance, l'aiguille, aimantée de la même manière qu'elle le serait par un courant électrique dirigé en sens contraire du courant de la bouteille. Voici des nombres obtenus dans quelques expériences tentées avec la batterie de 8 bouteilles chargée à 40° de tension :

Distance entre les deux spirales.	Déviation du courant secondaire.
$0^m,003$	17°
$0^m,01$	9°
$0^m,02$	8°
$0^m,06$	4°
$0^m,12$	0°

Afin d'établir la loi qui devait lier la direction de ce courant secondaire de la bouteille, avec celle des courants d'induction voltaïque découverte par Faraday, j'ai tenté de multiplier le nombre des spirales, afin d'obliger le courant secondaire à devenir primitif, à produire l'induction : l'expérience m'a réussi très-aisément. J'ai construit trois couples de spirales planes du même fil et de la même longueur que les deux spirales précédentes ; toutes ces spirales peuvent se mouvoir et se fixer à différents points sur la planche horizontale que j'ai décrite. La disposition de l'expérience pour avoir des courants d'induction de 2ᵉ, 3ᵉ ordre, etc., est

très-simple : on fixe la première spirale à une des extrémités de la planche, et presqu'au contact de celle-ci on fixe une autre spirale. On joint cette seconde spirale à une autre, qu'on fixe à 50 centimètres de distance. Au contact de cette troisième spirale on fixe une quatrième spirale ; à celle-ci on joint encore une cinquième spirale à la distance de 50 centimètres, et une sixième spirale est fixée au contact de cette cinquième spirale. Toutes ces spirales, très-rapprochées, sont séparées par une lame très-mince de verre.

C'est une expérience très-curieuse que celle de faire fonctionner ces trois couples de spirales dans le même temps, et d'obtenir ainsi l'étincelle de première, de deuxième et de troisième induction. Il suffit pour cela d'interrompre dans un point quelconque le circuit de la deuxième et troisième spirale, celui de la quatrième et de la cinquième, et celui de la sixième. La décharge d'une très-petite bouteille fait éclater l'étincelle dans tous les points d'interruption, et l'étincelle apparaît partout avec le même éclat. L'intervalle ou interruption de circuit peut être de 2 millimètres, et l'interruption peut se faire en plongeant un des fils dans le mercure, l'autre tout près de la surface, ou bien en disposant des petits appareils de manière à obliger l'étincelle à faire le trou dans le papier. Pour avoir des signes au galvanomètre du courant de deuxième et de troisième induction, j'ai employé la batterie de 12 bouteilles chargée depuis 10° jusqu'à 40° de tension.

La *fig.* 1, *Pl. III*, présente les résultats des expériences tentées avec deux couples de spirales. J'employai dans ce cas deux galvanomètres. La *fig.* 2 contient les résultats obtenus avec trois couples de spirales, dans lequel cas j'avais trois galvanomètres pour les trois circuits. Dans ces expériences, tous les circuits étaient fermés, et il n'y avait d'autre étincelle que celle de la décharge de la bouteille. On voit très-aisément que lorsque le courant induit ou secondaire devient inducteur, le courant

qu'il développe est toujours dirigé comme il le serait si l'induction était produite par un courant voltaïque qui commence, c'est-à-dire que la direction du courant d'induction du deuxième ordre est inverse de celle du courant inducteur, qui est lui-même produit par induction; il en est de même pour le courant induit de troisième ordre. Le seul courant d'induction de premier ordre, celui qui est produit dans la seconde spirale, a le même sens que le courant de la bouteille qui agit, par conséquent, comme un courant voltaïque qui cesse.

Il était important d'étudier la direction du courant lorsque l'étincelle éclatait dans le circuit. Si dans un circuit d'induction l'étincelle éclate, le galvanomètre qui se trouve réuni à ce circuit, ne donne que des signes très-incertains et quelquefois nuls. J'ai employé pour établir la direction du courant d'induction à circuit ouvert, un procédé qui m'a été suggéré par mon collègue M. Pacinotti, qui m'a beaucoup aidé dans ces recherches: c'est d'établir cette direction par la position du trou que l'étincelle fait dans le papier, et qu'on sait être toujours près de la pointe négative. L'appareil est très-simple, très-sensible et constant dans ses résultats. Avant de m'en servir, j'ai fait un très-grand nombre d'expériences que j'ai rapportées dans mes leçons, afin de m'assurer que ses indications sont exactes. Je prends deux lames d'étain terminées en pointe, je les colle l'une au-dessus, l'autre au-dessous d'un morceau de papier à lettre, en laissant entre les deux pointes un espace de 2 à 3 millimètres. Le morceau de papier est posé sur une lame de verre, et la pointe d'étain qui est en-dessus est couverte avec un morceau de lame de verre qui laisse découverte la seule extrémité; les deux bouts du fil de cuivre sont posés sur les deux lames d'étain. Lorsque l'étincelle éclate, un petit trou se forme dans le papier, précisément au point qui est au contact de la pointe négative, la pointe même est soulevée si c'est celle-ci qui est en-dessus.

Ordinairement on obtient un autre signe qui est constant comme le trou, c'est une tache noire près de la pointe positive. Si les deux pointes sont plus éloignées que 3 à 6 millimètres, le trou n'est plus seul, et il n'est plus au même point : il se forme quelquefois au milieu. C'est comme si l'on faisait l'expérience dans l'air raréfié. J'ai dernièrement imaginé un appareil très-simple, qui permet de faire une suite d'expériences sans changer chaque fois les pointes et le papier, et sans lequel on ne pourrait faire des expériences de comparaison : une fois que le trou est formé, l'étincelle éclate sans que la charge soit aussi forte que lorsque le trou s'est formé pour la première fois. J'ai employé pour cela le *perce-carte*, qui est décrit dans les traités de physique ; seulement le papier est, dans mon appareil, collé sur un cadre qui peut glisser et se fixer sur un plan. En me servant de ce procédé, j'ai déterminé la direction des courants d'induction des différents ordres, en disposant des *perce-carte* dans les différentes interruptions de la deuxième et de la troisième spirale, de la quatrième, de la cinquième et de la sixième spirale. J'ai opéré avec la batterie de 12 bouteilles à 10° de tension. La direction des courants d'induction des différents ordres, était déterminée par la position du trou. Les *fig.* 3 et 4 indiquent la direction de ces courants. La direction des courants d'induction produits par la décharge de la batterie et de courants d'induction que ces courants mêmes développent, est déterminée par une loi très-simple. Lorsque le premier circuit secondaire est ouvert, et qu'il y a par conséquent l'étincelle d'induction, le courant secondaire est dirigé en sens inverse du courant inducteur. Ce courant secondaire à circuit ouvert a donc une direction opposée à celle qu'il a lorsque le circuit est formé. Ce principe se vérifie quel que soit l'ordre de la spirale qu'on considère, et par conséquent quel que soit le courant induit qui devienne inducteur. Les *fig.* 5 et 6 confirment ces résultats. En général, quel que soit le circuit

secondaire qu'on prenne, le courant développé par induction est toujours dirigé dans le même sens que le courant inducteur, si son circuit étant fermé, l'autre est ouvert, ou *vice versâ* si son circuit étant ouvert, l'autre est fermé. Si les deux circuits, inducteur et induit, sont tous les deux fermés ou tous les deux ouverts, le courant d'induction est inverse du courant inducteur. Dans le premier cas l'action se fait comme par un courant voltaïque qui cesse; dans le second, c'est la même action que par un courant voltaïque qui commence. J'ai tenté inutilement d'obtenir des signes d'induction par la décharge lente de la batterie ou du conducteur de la machine.

J'ai mis en évidence le pouvoir inducteur des courants développés par induction sur eux-mêmes. Je mets trois spirales très-rapprochées l'une de l'autre, en les séparant simplement par une lame de verre. Dans une spirale que j'appelle A, passe la décharge de 9 bouteilles; dans la seconde B et la troisième C on a un courant d'induction. Ces deux courants développés par le courant de la spirale A de la batterie, et qui circulent chacun dans leur circuit, agissent par induction l'un sur l'autre et s'affaiblissent dans tous les cas. Je suppose que la spirale B soit fermée et que le galvanomètre soit dans son circuit. La décharge à 10° de tension m'a donné 8° de courant d'induction dans B. Je mets la troisième spirale C en laissant ses extrémités à une grande distance, et la décharge de la batterie produit la même induction que précédemment. Je ferme la spirale C, et alors le courant d'induction dans B produit par la même décharge est réduit à 5°. J'ai prouvé cette réaction des deux spirales d'induction d'une autre manière. Je dispose le perce-carte dans le circuit B, l'étincelle d'induction éclate après huit tours de la machine; je mets la spirale C fermée et l'étincelle de B n'éclate plus qu'après dix-huit tours de la machine. Si la spirale C est tout à fait ouverte, l'étincelle saute en B, comme si C n'y était pas. Une lame de cuivre mise

au lieu de la spirale C agit également pour retarder la décharge: il faut, avec une lame de cuivre très-mince, quatorze tours de la machine pour avoir en B l'étincelle d'induction. En fermant le circuit de la spirale C avec le galvanomètre et en enlevant B qui est entre A et C, j'obtiens avec une charge de 15° de tension, un courant qui est toujours dans le même sens que celui de la bouteille et qui produit une déviation de 5°. J'ajoute B en laissant son circuit tout à fait ouvert: j'ai dans C la même déviation que si B n'existait pas; j'ajoute le *perce-carte* au circuit de B. L'étincelle éclate en B, et le courant de C, toujours dans le même sens que celui de la bouteille, et en sens contraire que celui de B qui est contraire à celui de la bouteille, est réduit à 2°. Si le circuit de B est tout à fait fermé, l'on n'obtient plus dans cette expérience signe de courant dans C; dans ce cas, la spirale B agit comme les lames métalliques interposées entre la spirale de la bouteille et la première spirale d'induction. Le courant secondaire est considérablement affaibli, comme M. Henry l'a prouvé le premier : l'étincelle d'induction n'est plus sensible. J'ai déterminé avec le galvanomètre le courant d'induction obtenu dans la spirale secondaire qui est séparée par une lame métallique de la spirale de la batterie; j'ai trouvé que ce courant secondaire, considérablement affaibli par les lames métalliques interposées, a néanmoins toujours la même direction que le courant de la batterie. Une lame de zinc de 1 $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur empêche tout à fait au galvanomètre l'induction de la décharge de 8 bouteilles à 40° de tension, à la distance de $0^m,01$ entre les deux spirales.

Une lame d'étain très-mince interposée n'a aucune influence sur cette décharge; il en faut cinq l'une sur l'autre pour réduire le courant induit à 5°, de 9° qu'il est, sans les lames: une lame d'argent et une de cuivre (une lame Daguerre) empêchent l'induction de cette décharge. Il paraît donc que, pour réduire d'une quantité donnée l'induction,

il faut interposer une lame métallique dont l'épaisseur soit en raison inverse de sa conductibilité. Il est très-naturel d'admettre que l'action de ces lames métalliques interposées est analogue à celle de la spirale B interposée entre A et C, et dont le circuit est tout à fait fermé, ou ouvert de manière à donner l'étincelle. En effet, cette action n'existe pas si la spirale B est tout à fait ouverte. On peut prouver l'existence du courant dans la lame métallique interposée, en coupant cette lame le long de son diamètre, et en réunissant les deux extrémités de cette lame par une spirale cylindrique dans laquelle une aiguille d'acier est introduite. Ce procédé est décrit dans le Mémoire de M. Henry et dans mon Mémoire. L'aiguille se trouve toujours aimantée, et j'ai toujours trouvé dans mes expériences que le sens de l'aimantation indiquait un courant dans la lame, qui était dans le même sens que le courant inducteur de la batterie. En réunissant les deux extrémités de la fente faite dans la lame interposée avec le fil du galvanomètre, je n'ai pu obtenir aucune déviation sensible, même en employant la charge de la batterie de 12 bouteilles; du reste, cette expérience, faite avec la spirale B entre A et C, prouve assez bien la réaction des deux courants induits de B et C. Les affaiblissements réciproques que souffrent dans tous ces cas les deux courants induits, en agissant par induction l'un sur l'autre, s'entendent très-bien d'après les lois de l'induction que nous avons établies.

Il est clair que le courant d'induction que A développe en C, est plus faible que le courant qui est induit en B, et, par conséquent, le courant d'induction que C produit en B est plus faible encore que celui que B développe dans C. On n'a qu'à jeter les yeux sur les *fig.* 7, 8, 9, 10, pour s'expliquer ces réactions de courants induits l'un par l'autre. Je décrirai encore un autre cas de ces réactions qui rentre dans les mêmes principes. J'ajoute dans le circuit de B et de C le *perce-carte*, de manière à obtenir l'étincelle

d'induction dans les deux spirales. La différence entre les deux spirales est que, dans le *perce-carte* de C, les deux pointes sont à 2^{mm} de distance, et, dans le *perce-carte* de B, la distance des pointes est de 4^{mm}. Après quatre tours de la machine, et avec la batterie de 9 bouteilles, l'étincelle saute en C s'il n'y a pas la spirale B; l'étincelle saute après douze tours en B, si la spirale C manque. Lorsque les deux spirales B et C sont en expérience, l'étincelle éclate d'abord en C comme si B n'y était pas; mais il en faut vingt-quatre pour que l'étincelle éclate en B. Quand cela arrive, l'étincelle en C devient très-faible et à peine visible.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences pour établir au moyen de l'aimantation la direction du courant induit, dans le cas où ce courant est développé dans un circuit ouvert. Il s'agissait de comparer l'indication donnée par le *perce-carte* avec celle de l'aimantation. J'ai toujours observé que toutes les fois que le courant d'induction, ou secondaire, était assez fort pour faire le trou, la direction déterminée par la position du trou était toujours inverse de celle qui était donnée par le magnétisme que ce même courant développait dans une aiguille d'acier. J'ajoute pour cela une petite spirale cylindrique au circuit uni au perce-carte, et dans la spirale je place une aiguille d'acier. Le courant induit est, d'après le trou, un courant inverse de celui de la bouteille, et on le trouve direct également par l'aimantation de l'aiguille.

Je dirai enfin qu'un appareil très-utile dans toutes ces expériences peut se former en fixant une des spirales planes au milieu des deux spirales semblables mobiles. J'appelle cet appareil *inductionomètre différentiel*. Je réunis les extrémités des deux circuits secondaires, afin de former deux spirales cylindriques enroulées sur le même tube de verre, de manière que les deux courants secondaires circulent en sens contraire dans les deux spirales cylindriques. Avec cet appareil, on établit très-aisément les plus petites diffé-

rences d'action de la spirale moyenne sur les deux latérales. La plus petite différence de distance, de longueur, de circuit, d'inclinaison d'une des spirales secondaires relativement à la primitive qui n'existe pas dans l'autre, est aussitôt manifestée par l'aimantation de l'aiguille d'acier qui est introduite dans la spirale cylindrique. J'ai tâché de découvrir avec cet appareil l'action que pouvait avoir sur l'induction la nature de la lame interposée entre la spirale primitive et la secondaire. J'ai placé pour cela, au lieu de la couche d'air qui était interposée entre l'une des spirales secondaires et la spirale moyenne, des lames de résine, de cristal, de gomme laque, de soufre. L'induction a été la même qu'avec l'air.

NOTE

Sur les minerais de bromure d'argent du Mexique et du Chili;

Par M. P. BERTHIER.

Minerai du Mexique.

J'ai fait connaître, dans les *Annales de Chimie* (tome II, page 417), la composition d'un minerai qui avait été recueilli sur la mine de Saint-Onofre, district du Plateros, au Mexique, par M. Duport, et qui s'est trouvé contenir du bromure d'argent, espèce qui n'avait pas encore été rencontrée dans la nature. M. Duport, qui est maintenant au Mexique, ayant envoyé en Europe plusieurs kilogrammes de ce minerai, j'ai pu l'examiner de nouveau et déterminer avec précision la nature des différents composés qu'il contient.

En général, le minerai de Saint-Onofre est en morceaux amorphes, formés d'hydrate de fer compacte, à cassure terreuse, mélangé de quarz et pénétré de cavités ordinairement fort petites, qui sont tapissées de cristaux incolores, transpa-

rents et très-éclatants, et au milieu desquels on voit çà et là des cristaux informes ou des petites masses concrétionnées d'un vert grisâtre de bromure d'argent : ce bromure est, en outre, disséminé dans le minerai en particules invisibles ; car les échantillons dans lesquels on n'en aperçoit pas du tout sont aussi riches en argent que tous les autres. Les cristaux blancs ont la forme de prismes héxaèdres et appartiennent à l'espèce *arséniate de plomb ;* ils sont toujours accompagnés de carbonate de plomb ; mais celui-ci n'est jamais cristallisé ; il constitue comme une pâte compacte à cassure luisante ou unie, et qui le plus souvent est d'un gris foncé presque noir. J'ai analysé séparément ces morceaux à pâte noire.

Pour déterminer la composition moyenne du minerai ordinaire, on en a pris un échantillon, sur une grande masse de poussière, et on l'a traité successivement par l'acide acétique qui n'a dissous que le carbonate de plomb; par l'acide nitrique un peu affaibli qui n'a dissous que l'arséniate, et enfin par l'acide oxalique bouillant qui a enlevé tout l'hydrate de fer. Le bromure d'argent est resté mélangé de quarz, mais il a été facile de séparer ce dernier sans perte de bromure par un lavage à l'augette fait avec soin. On a obtenu ainsi le résultat suivant :

Carbonate de plomb......	0,075
Arséniate de plomb.....	0,220
Hydrate de fer..........	0,110
Quarz et argile.........	0,540
Bromure d'argent.......	0,055
	1,000

250 grammes de ce minerai ayant été soumis à la lévigation et au lavage à l'augette à main, j'ai recueilli tous les produits, et j'ai fait un essai de chacun d'eux par voie sèche, pour comparer leur richesse avec celle du minerai. J'ai obtenu à peu près parties égales de schlam, de sable

quarzeux pauvre et de sable riche resté sur l'augette.

10 grammes de minerai ayant été fondus avec 20 gram. de flux noir, ont donné un culot pesant $3^{gr},9$, composé d'un bouton de plomb auquel adhérait une petite quantité d'arséniure de fer. Pour faire passer ce culot à la coupellation, il a fallu y ajouter 2^{gr} de plomb. On a obtenu $0^{gr},34$ d'argent = 0,034, et les bords de la coupelle étaient recouverts d'une scorie cristalline d'un rouge pâle. Les scories provenant de la fusion avec le flux noir ayant été délayées dans l'eau, on a fondu avec de la litharge le résidu terreux et charbonneux qui en est résulté. Le produit a été 1 gramme de plomb qui, par coupellation, n'a laissé que $0^{gr},005$ d'argent = 0,0005, ce qui est tout à fait négligeable.

Mais, pour vérifier le résultat obtenu dans cette opération, on a fait deux autres essais du minerai : 1° avec 3 parties de litharge et 5 parties de flux noir, et 2° avec 4 parties de litharge et 0,10 de charbon. Le premier essai a donné 3 de plomb et 0,034 d'argent, et le second, 6 de plomb et la même quantité d'argent. Cette teneur correspond à 0,055 de bromure.

10 grammes de schlam fondus avec 20 grammes de flux noir ont donné $1^{gr},6$ de plomb arsénié et un peu ferreux qui, par coupellation avec addition de plomb, a laissé $0^{gr},059$ d'argent = 0,0059. 3 grammes fondus avec 15 grammes de litharge et $0^{gr},33$ de charbon ont donné 9 grammes de plomb qui, par coupellation, ont laissé $0^{gr},021$ d'argent=0,007, ce qui représente la vraie richesse. La matière soumise à l'analyse par la voie humide a été trouvée composée de :

Carbonate de plomb.........	0,030
Arséniate de plomb..........	0,240
Hydrate de fer...............	0,110
Quarz et argile..............	0,546
Carb. de chaux et de magnésie.	0,030
Bromure d'argent...........	0,012
	0,968

10 grammes de sable quarzeux pauvre, fondus avec 100 grammes de litharge et $0^{gr},5$ de charbon, ont produit 11 grammes de plomb qui, par coupellation, n'ont laissé que $0^{gr},046$ d'argent = 0,0046, huit fois moins que le minerai. Ce sable ne contient d'ailleurs que 0,04 à 0,05 de matières plombeuses.

Enfin le schlich resté sur l'augette, essayé à son tour, a donné, avec 2 parties de flux noir, 0,56 de plomb ductile, quoiqu'il contînt de l'arsenic, et qui, soumis à la coupellation, a laissé 0,092 d'argent, équivalant à 0,16 de bromure. La coupelle présentait sur son bord un bourrelet cristallin blanc, ou légèrement verdâtre, qui devait être de l'arséniate de plomb. La scorie provenant de la fusion avec le flux noir, ayant été traitée de nouveau, n'a donné que 0,005 d'argent tout au plus.

Il résulte de ces expériences que par le lavage on a pu extraire du minerai un schlich plombeux dans lequel les neuf dixièmes de l'argent environ se trouvaient concentrés.

On a analysé ce schlich, en le traitant successivement par l'acide acétique, l'acide nitrique et l'acide oxalique, et en lavant le résidu à l'augette; le résultat a été:

Carbonate de plomb.....	0,200
Arséniate de plomb......	0,550
Hydrate de fer..........	0,018
Quarz..................	0,068
Bromure d'argent.......	0,164
	1,000

Restait à connaître la nature de l'arséniate contenu dans le minerai; pour cela on s'est servi de la dissolution nitrique. En y versant du nitrate d'argent, elle a donné un précipité caillebotté parfaitement blanc, pesant 0,046, et qui, traité d'une manière convenable par le chlore, ne changeait pas d'aspect et n'acquérait pas la faculté de colorer l'éther. C'était donc du chlorure d'argent pur. Les

0,046 de ce chlorure contiennent 0,0114 de chlore qui équivalent à 0,0447 de chlorure de plomb ; ces 0,0447 de chlorure provenaient de 0,550 de chloro-arséniate : celui-ci en contient donc les 0,0813 de son poids. Or, d'après M. Grégor, le chloro-arséniate cristallisé en renferme 0,083, et, d'après M. Wöhler, un chloro-arséniate un peu phosphaté s'est trouvé en contenir 0,098 ; l'espèce qui accompagna le bromure d'argent de Saint-Onofre est donc exactement de même nature que celle qui a été rencontrée dans d'autres localités. Je me suis d'ailleurs assuré qu'elle ne renferme pas la moindre trace d'acide phosphorique. En effet, si l'on en sépare l'acide par le moyen des carbonates alcalins, et si, après avoir neutralisé la liqueur avec de l'acide acétique, on y verse du nitrate d'argent peu à peu, et par doses successives, on reconnaît que, depuis le commencement jusqu'à la fin, le précipité a la couleur rouge briqueté de l'arséniate d'argent et qu'il ne présente jamais la couleur jaune du phosphate.

Ainsi le minerai du Plateros renferme à la fois du bromure d'argent, qui n'est aucunement mélangé de chlorure, et du chloro-arséniate de plomb, dans lequel on ne trouve pas la plus petite trace de bromure. Ce fait mérite d'être remarqué et fournit un nouvel exemple de ces groupements de minéraux que la nature a effectués, et que dans l'état de la science il serait impossible d'opérer artificiellement.

Ayant eu à ma disposition une assez grande quantité du minerai du Plateros, j'ai pu en extraire une trentaine de grammes de bromure d'argent à peu près pur. Cette substance était en poudre grossière, d'un vert-olive, tirant sur le jaunâtre ; j'en ai recherché la pesanteur spécifique à plusieurs reprises, en opérant chaque fois sur une portion différente de la matière, et les nombres que j'ai obtenus se sont trouvés compris entre 5,80 et 6,02 : le véritable poids ne doit par conséquent pas s'éloigner beaucoup de 6,00.

Pour extraire le bromure d'argent de son minerai d'une

manière prompte et économique, on procède comme il suit : On commence par soumettre ce minerai à l'action de l'acide nitrique du commerce un peu affaibli, en chauffant jusqu'à l'ébullition; puis on lave par décantation à deux où trois reprises pour enlever tout le nitrate de plomb, mais sans chercher à dissoudre la totalité du chlorure; après quoi on fait chauffer le résidu avec de l'acide muriatique ordinaire jusqu'à ce que l'oxyde de fer soit dissous; on lave de nouveau par décantation, et comme il faudrait une très-grande quantité d'eau pour enlever le chlorure de plomb, au lieu de le dissoudre on le décompose en faisant digérer le résidu avec un excès d'acide sulfurique : le sulfate de plomb qui se produit en remplacement du chlorure, étant pulvérulent et en grains très-fins, rien n'est plus facile que de le séparer en totalité par le moyen de la lévigation. Après cela le bromure d'argent ne reste plus mélangé que de quarz, que l'on en expulse aisément par un lavage à l'augette. Il convient d'ailleurs, pour achever la purification du schlich, de le traiter encore une fois successivement par l'acide nitrique et par l'acide muriatique, et de le laver de nouveau pour enlever les derniers petits grains de quarz que l'action des acides aurait pu détacher encore des grains de bromure.

Pour que le bromure conserve sa couleur naturelle, il est nécessaire de l'enfermer dans des vases qui soient à l'abri de la lumière, sans quoi il devient d'un gris foncé au bout de très-peu de temps.

Le bromure d'argent se présente ordinairement, dans le minerai de Saint Onofre, en petites masses concrétionnées ou cristallisées d'une manière confuse; cependant on en a rencontré, dans un échantillon, des cristaux isolés et dont la forme était parfaitement nette. Ces cristaux étaient extrêmement petits, mais aisément discernables, même à l'œil nu, d'autant plus qu'ils étaient disséminés au milieu de cristaux incolores de chloro-arséniate de plomb

avec lesquels ils contrastaient par leur couleur verte. Leur forme était celle d'un octaèdre régulier tronqué sur tous ses angles et sur toutes ses arêtes; on sait que l'octaèdre régulier est aussi la forme du chlorure.

La variété grise du minerai de Saint-Onofre se trouve disséminée irrégulièrement dans la masse de ce minerai, et ne s'y rencontre qu'en petite quantité. Elle est compacte, à cassure presque unie et luisante, d'un gris plus ou moins foncé et quelquefois presque noire, assez dure et très-pesante: on y voit du bromure d'argent disséminé çà et là en petites parties, comme dans le reste de la masse, mais ordinairement en moindre proportion. Les échantillons choisis ne renferment pas du tout d'arséniate de plomb. Lorsqu'on le traite par de l'acétique étendu et à chaud, il y a effervescence, et il se dissout du carbonate de plomb. Si ensuite on traite le résidu, bien lavé, par de l'acide nitrique, la couleur noire disparaît, il y a dégagement de vapeur nitreuse, et il se dissout une quantité notable d'argent. Comme on n'aperçoit de trace d'argent natif dans aucun échantillon, même à l'aide d'une forte loupe, il y a tout lieu de penser que ce métal s'y trouve à l'état de sulfure, ainsi que cela s'observe presque toujours dans les plomb carbonatés argentifères noirs. Ce qui reste après l'action de l'acide nitrique consiste en un mélange de quarz, d'hydrate de fer et de bromure d'argent.

L'échantillon soumis à l'analyse a donné :

Carbonate de plomb....	0,480	
Sulfure d'argent........	0,021	au moins.
Bromure d'argent.......	0,070	au plus.
Hydrate de fer.........	0,037	
Quarz.................	0,392	
	1,000	

Fondu avec deux parties de flux noir, cet échantillon a produit un culot de plomb argentifère bien ductile, pe-

sant 0,36, et ce culot, soumis à la coupellation, a laissé un bouton d'argent pesant 0,06; d'où plomb 0,30. Or les 0,480 de carbonate en contiennent 0,37; il en est donc resté une quantité assez considérable dans les scories. Il y a eu aussi une perte sensible sur l'argent, que l'on n'aurait pu éviter qu'en ajoutant de la litharge à l'essai afin d'appauvrir l'œuvre.

Minerais du Chili.

M. Doméiko, ancien élève externe très-distingué de l'Ecole des Mines de Paris, qui, depuis quelques années, enseigne la chimie au Collége de Coquimbo, ayant envoyé à l'École une très-belle collection des minerais d'argent du Chili, dont la plupart étaient supposés contenir du chlorure, il m'a paru intéressant de rechercher si le bromure ne se rencontrerait pas dans quelques-uns de ces minerais, et l'on va voir qu'effectivement il y en a un au moins qui en renferme une proportion très-considérable.

D'après ce que rapporte M. Doméiko, «les chlorures d'argent mélangés d'argent natif sont les seuls qui se trouvent dans les mines les plus importantes du Chili. A Chanaveillo, il n'est pas rare de rencontrer des veines de 1 à 2 pouces d'épaisseur de chlorure pur stalactiforme ou concrétionné, demi transparent, verdâtre ou noirâtre, mais rarement blanc. On en a trouvé des masses du poids de 20 à 30 quintaux aux affleurements du filon; mais le centre de ces masses était occupé par de l'argent natif. On cite un filon de cette nature qui avait été découvert dans les mines de *Maroto de los Bonados* à Chanaveillo, et qui contenait un noyau d'argent métallique presque pur, pesant 32 quintaux. Les filons les plus riches en chlorure ne le présentent jamais à l'état cristallin; au contraire, on en trouve quelques échantillons qui contiennent des cristaux cubiques, octaédriques ou cubo-octaédriques de 2 millimètres de diamètre, dans les mines de *Huasco Alto*, qui n'ont jamais produit autant de chlorure que celles de Copiapo. »

» Parmi les minéraux de cette classe, les variétés les plus communes sont du genre des *Pacos* et des *Colorados*, qui se composent de chlorure d'argent et d'argent natif disséminés dans des gangues ocreuses. »

J'ai examiné trois des échantillons de la collection de M. Doméiko, étiquetés, l'un *minerai vert*, le second *minerai noir*, et le troisième *colorado*.

Le *minerai vert* est en masses amorphes, à cassure terreuse, d'un vert sale ou plutôt couleur *merde d'oie*, nuancé de gris et de jaune d'ocre.

A l'essai, ce minerai donne plus de 0,27 d'argent; lorsqu'on le traite par l'acide muriatique, il se manifeste une légère effervescence et l'acide dissout de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre; le résidu desséché pèse 0,70; en le faisant digérer dans de l'ammoniaque il se réduit à 0,33 ou 0,34, et il reste de l'argile blanche nuancée de brun. En traitant cette argile par de l'acide nitrique pur, elle se décolore et il se dissout une quantité notable d'argent. On reconnaît ensuite, à l'aide de la potasse caustique, que l'argile était mélangée d'une petite quantité de silice gélatineuse.

L'essentiel était d'examiner la matière argentifère dissoute par l'ammoniaque. Pour cela, après avoir tenu la liqueur en ébullition pendant quelque temps, on l'a saturée d'acide sulfurique, et l'on a recueilli le dépôt qui s'y est formé. Ce dépôt était blanc et cailleboté, et en le traitant par le chlore, puis par l'éther, on a obtenu une liqueur absolument incolore, ce qui montre l'absence complète du bromure.

Ainsi le minerai vert renferme 0,36 à 0,40 de chlorure d'argent, un peu d'argent métallique, ou peut-être d'argent rouge, du carbonate et du silicate de cuivre, de l'argile et de l'hydrate de fer.

Le *minerai noir* a été trouvé aux affleurements du filon de la *Descubridora*, à Chanaveillo, formant une masse de plusieurs quintaux, traversée par des veines de chlorure pur. Ce minerai, fort singulier, est compacte, à grains presque

terreux, présentant cependant çà et là quelques indices de structure lamelleuse, homogène et d'un gris foncé presque noir. M. Doméiko en a fait l'analyse et y a trouvé :

Chlorure d'argent.........	0,229
Argent métallique.........	0,082
Antimoine et soufre........	0,004
Carbonate de chaux........	0,397
Carbonate de magnésie.....	0,018
Carbonate de zinc.........	0,128
Fer, alumine et zinc.......	0,072
Argile insoluble............	0,051
	0,981

et comme on n'y aperçoit jamais d'argent métallique, même à l'aide du microscope, il le considère comme contenant un mélange de chlorure et de sous-chlorure.

Ce minerai fournit par la porphyrisation une poussière blonde, et il ne laisse aucune trace métallique sur le mortier. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique un peu affaibli, il y a effervescence due à un dégagement d'acide carbonique; il devient de plus en plus foncé, à mesure que les carbonates se dissolvent; puis, à la fin, il y a dégagement de gaz nitreux, et alors il se décolore et laisse pour résidu du chlorure d'argent mélangé d'une petite quantité de silice gélatineuse et d'argile. Quand on le met immédiatement en digestion dans de l'acide muriatique concentré et bouillant, il finit par se prendre en masse granuleuse en se décolorant complétement. En faisant digérer cette masse dans de l'ammoniaque, elle se dissout presque en totalité et facilement, et en faisant chauffer avec de l'acide nitrique le résidu, qui se compose d'un mélange de sable et d'argile, on reconnaît qu'il ne se dissout pas la plus petite trace d'argent. La matière argentifère tenue en dissolution dans l'ammoniaque est d'ailleurs du chlorure pur, sans aucun mélange de bromure. Puisque la portion d'argent qui excède la proportion contenue dans

le chlorure ordinaire est complétement et facilement attaquable par l'acide hydrochlorique, elle ne peut être dans le minerai à l'état de métal libre; mais il se pourrait qu'elle y fût à l'état de sulfure, pénétrant le chlorure tout comme on le voit ailleurs pénétrer le carbonate de plomb. Pour décider la question, il faudrait pouvoir disposer d'une certaine quantité de minerai, ce qui ne peut se faire que sur les lieux.

L'échantillon de l'espèce *pacos* ou *colorado* que j'ai examiné provenait des mines de Chanaveillo; il consistait en une masse d'hydrate de fer compacte, à cassure matte et terreuse, çà et là tachée de rouge, ce qui indique un mélange d'oxyde de fer anhydre, et imprégnée d'une matière argentifère qui en pénétrait toutes les parties, et qui n'était apparente qu'en quelques points. Cette matière se présentait en veinules irrégulières, extrêmement minces, ou en très-petits amas contenus dans des cavités; on reconnaissait à la loupe qu'elle formait des croûtes mamelonnés, demi transparentes, d'un éclat gras, d'un vert sombre, mais peu foncé, absolument comme le bromure d'argent du Mexique.

Ce minerai, traité par l'acide nitrique, fait une légère effervescence et laisse dissoudre 0,025 de carbonate de chaux qui s'y trouve en petits cristaux blancs, confusément mêlés avec la matière argentifère. Soumis ensuite à l'action de l'acide oxalique bouillant, il se change en une poudre d'un vert jaunâtre, pâle et terne, qui pèse 0,48, et il ne se dissout que du fer; mais la liqueur tient pendant quelque temps en suspension une petite quantité d'une substance brunâtre qui paraît être de l'argent rouge. Ayant recueilli une certaine quantité de la matière argentifère, insoluble dans les acides, j'ai fait sur cette matière les expériences suivantes.

On en a fondu 1 gramme avec 60 grammes de litharge et 1^{gr} de charbon, le produit a été un culot de plomb pesant 23 grammes dont la coupellation a séparé $0^{gr},54$ d'argent, ce qui montre que le minerai brut en contient 0,26 à 0,27.

2 grammes ont été mis à digérer avec de l'ammoniaque employée par doses successives, en décantant les liqueurs avant chaque addition. Les premières liqueurs tenaient en suspension la substance brune présumée être de l'argent rouge. Ces différentes liqueurs ayant été évaporées séparément, ont donné, les premières un dépôt grumeleux blanc, qui paraissait être du chlorure d'argent pur, et les dernières un dépôt un peu grenu et verdâtre, et ayant tout à fait l'aspect du bromure.

2 grammes ayant été traités par l'ammoniaque bouillante en excès et jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, il y a eu un résidu un peu brun pesant $1^{gr},30$. Ce résidu est devenu blanc dans l'acide nitrique, et cet acide a dissous environ $0^{gr},02$ d'argent.

On a porté la dissolution ammoniacale à l'ébullition, et on l'a tenue dans cet état tant qu'il s'y est fait un dépôt d'un blanc pur; puis on l'a filtrée, on l'a saturée d'acide sulfurique, et l'on a recueilli séparément le second dépôt qu'elle a donné.

$0^{gr},5$ du premier dépôt, fondus avec 10 grammes de litharge et 20 grammes de flux noir, ont donné 9 grammes de plomb, qui, par coupellation, ont laissé $0^{gr},35$ d'argent = 0,70 (le chlorure pur en contient 0,75). $0^{gr},5$ du dernier dépôt, essayés de la même manière, ont produit $0^{gr},285$ d'argent = 0,57 ce qui est presque exactement la teneur du bromure. On voit, d'après ces expériences, que le colorado de Chanaveillo renferme à la fois du bromure et du chlorure d'argent.

Il y a un moyen simple et prompt de séparer le chlorure et le bromure d'argent de leur gangue, en les décomposant en même temps. Ce moyen est le plus commode que l'on puisse employer pour les analyses. Il consiste à faire digérer la matière à une douce chaleur dans de l'eau ammoniacale, à laquelle on ajoute une quantité d'hydrosulfate d'ammoniaque suffisante pour que, à la fin de l'opération, elle conserve

une teinte jaune. La décomposition a lieu très-rapidement. La matière devient noire et se gonfle; et, au bout de très-peu de temps, elle ne contient plus que du sulfure d'argent, tandis que le chlore et le brome se trouvent dans la liqueur. Après avoir bien lavé, on traite le résidu par de l'acide nitrique pur, et l'on dose l'argent dissous. Ce procédé, appliqué à l'analyse de la matière ci-dessus désignée, a donné 0,528 d'argent (l'essai avait produit 0,54), et 0,13 de matières terreuses. Quant à la liqueur ammoniacale, après l'avoir fait bouillir pendant quelque temps, on l'a saturée d'acide acétique, on l'a évaporée à sec, on a repris le résidu par une petite quantité d'eau, et l'on a filtré pour séparer le soufre déposé; puis on a ajouté de l'acétate de plomb à la dissolution, et l'on a rapproché celle-ci à une douce chaleur. Il s'y est formé un dépôt blanc écailleux qui s'est comporté comme un mélange de chlorure et de bromure de plomb; mais il ne s'est pas produit la plus petite trace de dépôt jaune, ce qui prouve l'absence de l'iode.

Il résulte de tout ce qui vient d'être exposé, que la portion du colorado de Chanaveillo qui est insoluble dans les acides acétique et oxalique, contient 53 d'argent pour 85 d'un mélange de chlorure et de bromure (en ajoutant aux 0,13 de matières argileuses calcinées 0,02 pour l'eau, l'antimoine, le soufre et l'argent soluble dans l'acide nitrique). 100 parties du mélange en contiennent donc 62,4. Or, le bromure en renfermant 58 et le chlorure 75, il en résulte que le minerai contient environ 3 parties du premier pour 1 partie du second. Au surplus, tout porte à croire que la proportion relative en est très-variable, et qu'ils se trouvent chacun disséminé irrégulièrement et séparément, et non à l'état de combinaison.

Lorsque les deux composés existent ensemble dans un minerai, on reconnaît également bien leur présence, soit en traitant ce minerai par des doses successives d'ammoniaque, qui dissout le chlorure avant le bromure; soit en éva-

porant lentement la liqueur ammoniacale totale, qui laisse déposer le bromure avant le chlorure.

Puisque, d'après le témoignage de M. Doméiko, les *pacos* et les *colorados* sont les minerais d'argent les plus communs au Chili, il s'ensuit que le bromure d'argent existe en abondance dans ce pays et qu'il s'y trouve même en plus grande quantité qu'au Mexique, où on l'a observé pour la première fois, mais dans une mine seulement, la mine du Plateros.

Lettre de M. Graham *à* M. Dumas.

Londres, 30 novembre 1841.

« En vous priant d'accepter la dernière partie de mon ouvrage, je désire en même temps appeler votre attention sur quelques considérations qui dérivent de votre loi des substitutions, et sur un système de notation que je crois particulièrement applicable aux formules des types, de façon à les distinguer de celles qui appartiennent à la théorie des radicaux. »

Toute théorie de combinaisons serait incomplète si elle ne tenait compte, dans la constitution assignée aux éléments et aux combinaisons, de la propagation de l'action chimique à une distance qu'on peut apprécier dans un couple voltaïque. Cette considération nous a déjà amenés à conclure que même un élément isolé, tel qu'un métal dans l'état où nous l'employons, possède une structure moléculaire compliquée, ses atomes se groupant réellement de manière à représenter des combinaisons binaires. Ainsi, quand nous combinons deux éléments différents, nous avons réellement à défaire une combinaison préexistante, mais moins stable, avant d'unir les éléments dissemblables. Par suite, même dans les cas où la combinaison paraît la plus directe, elle est réellement due à une double décomposition, ou bien à la substitution d'un élément à un autre dans un cadre de combinaisons préexistantes. De plus, l'aptitude des combi-

naisons, de toute sorte, à se décomposer sous une action électrique intense, paraît indiquer une simplicité et une identité de composition plus grandes qu'on ne l'admettait généralement.

Nous repoussons l'idée de voir des atomes de même sorte appartenir indifféremment à divers systèmes de combinaison, car la différence de nature paraît la cause déterminante de la combinaison des corps. L'intensité de la combinaison augmente certainement par la différence des éléments, mais cela ne prouve pas que cette différence soit une condition essentielle de la combinaison. L'état de combinaison paraît, en vérité, l'état naturel de la matière, en même temps que la source de sa cohésion et de son agrégation : c'est l'inertie qui lui permet de conserver cette disposition, et, pour la détruire, il faut l'application d'une force telle que celle de la chaleur, pour déterminer la séparation des molécules.

En regardant comme binaire la combinaison fondamentale et élémentaire de chaque composé, l'un des éléments étant négatif et l'autre positif, on peut exprimer cette différence, en séparant par un trait le symbole des deux éléments, mettant l'élément positif au-dessous et l'autre en-dessus : Eau $\frac{O}{H}$; acide carbonique $\frac{O_2}{C}$; hydrate de potasse $\frac{OO}{KH}$; carbonate de potasse $\frac{O_2O}{CK}$, gaz oléfiant $\frac{H_4}{C_4}$, ou $\frac{H_2H_2}{C_2C_2}$; éther $\frac{H_6O}{C_4}$; alcool $\frac{H_5OO}{C_4H}$.

La plupart de ces formules signifient seulement que certains éléments pris collectivement sont négatifs, et que certains autres, collectivement aussi, sont basiques. Ainsi, dans l'éther, 4 atomes sont basiques C_4, et 6 (H_6O) sont négatifs. Mais on doit supposer que beaucoup de composés admettent une division poussée plus loin : le gaz oléfiant, par exemple, peut se représenter par $2C_2H_2$ ou $\frac{H_2H_2}{C_2C_2}$, ou même $\frac{HHHH}{CCCC}$; ce qui peut se résumer ainsi :

1°. L'élément basique ou positif est en combinaison immédiate avec l'élément ou les éléments électro-négatifs placés au-dessus dans la formule ;

2°. Ces combinaisons binaires s'associent de nouveau pour former la molécule composée, par suite d'une attraction réciproque de tous les éléments basiques et de tous les éléments électro-négatifs. C'est là ce qui maintient réunis les 3 atomes similaires qui forment 1 équivalent d'azote ou de phosphore ; les trois atomes de cyanogène dans l'acide cyanurique ; les différents multiples de C_2H_2 groupés ensemble pour former la molécule de gaz oléfiant et des hydrocarbures ses isomères ; ou bien encore, les multiples de C_5H_4 dans la molécule d'essence de térébenthine.

Une molécule organique est donc représentée comme l'association de deux ou plusieurs combinaisons binaires, d'une constitution simple relativement, souvent susceptibles d'être isolées et douées d'une grande stabilité.

Parmi les corps placés en haut dans les formules, on peut s'attendre à trouver le chlore, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, et en bas le carbone, ou le carbone et l'hydrogène. Les premiers éléments paraissent électro-négatifs dans l'ordre où ils sont placés :

Chlore,
Oxygène,
Soufre,
Azote,
Hydrogène.

On trouve dans les cas de substitution que les corps placés à la fin du tableau précédent, sont remplacés par ceux qui les précèdent. L'azote paraît plus électro-négatif que l'oxygène, mais seulement dans certaines doubles décompositions où il intervient comme élément de l'ammoniaque, ce qui ne suffit pas pour déterminer son rang ; de même qu'on pourrait aussi placer l'oxygène avant le chlore, d'après la conversion du chloroforme $FoCl_3$ en acide formique par la potasse.

Combinaisons du même type. — Ce sont des corps qui renferment le même nombre d'atomes élémentaires tant électro-négatifs que basiques.

Type gaz oléfiant $\frac{H_4}{C_4}$; chlorure de carbone $\frac{Cl_4}{C_4}$.

Type éther $\frac{H_4\,O}{C_4}$; chlorure d'éthyle $\frac{H_4\,Cl}{C_4}$; éther hydrochlorique chloré $\frac{H_4\,Cl_2}{C_4}$.

Type alcool $\frac{H_4\,O\,O}{C_4\,H}$; acide acétique $\frac{H_3\,O_3\,O}{C_4\,H_2}$; acide chloracétique $\frac{Cl_3\,O_3\,O}{C_4\,H}$.

Type aldéhyde $\frac{H_3\,O\,O}{C_4\,H}$; chloral $\frac{Cl_3\,O\,O}{C_4\,H}$.

Ammoniaque.—Sa formule paraît être $\frac{N}{H_3}$ et non pas $\frac{H_3}{N}$. L'hydrogène étant basique, ne serait pas remplacé par le chlore, et l'on n'a pas observé de sels chlorés d'ammoniaque analogues aux éthers chlorés. La connaissance que nous avons de la composition du chlorure d'azote ne suffit pas pour décider la question. On se souvient que dans la formule ci-dessus N équivaut à O_3 ou H_3; le précipité blanc de mercure de Wöhler $HgCl + NH_3$, et le précipité blanc ordinaire $HgCl + HgN\,H_2$ peuvent être assimilés et représentés respectivement par $\frac{Cl\,N}{Hg\,H_3}$ et $\frac{Cl\,N}{Hg\,H_2\,Hg}$.

Le composé noir produit par l'action de l'ammoniaque liquide sur le calomel est représenté par $\frac{Cl\,N}{Hg_2\,H_2\,Hg_2}$ ou peut-être par $\frac{Cl\,Hg\,N}{Hg_2\,H_2\,Hg}$. Ainsi, la présence de l'amidogène n'est pas nécessaire dans les amides métalliques, mais paraît indispensable à la constitution de l'oxamide et de l'urée. Pour l'oxalate d'ammoniaque et l'oxamide, les formules sont $\frac{O_3\,O\,N}{C_2\,H\,H_3}$ et $\frac{O_2\,N}{C_2\,H_2}$.

Cyanogène et cyanures.— La formule du cyanogène est

$\frac{N}{C_2}$, car l'acide hydrocyanique est $\frac{N\,H}{C_2}$, et non pas $\frac{N}{C_2\,H}$. Que son hydrogène ne soit pas basique, c'est ce que prouve la formation du chlorure de cyanogène par substitution de chlore et production d'acide hydrochlorique. C'est ce qui explique aussi la faible action de la potasse sur l'acide hydrocyanique, son hydrogène étant électro-négatif, tandis que le même hydrogène est promptement remplacé par le mercure, le cyanure de mercure étant $\frac{N\,Hg}{C_2}$. Ce dernier sel n'est pas décomposé par les acides énergiques, comme cela arriverait si sa composition ressemblait à celle du cyanure de potassium $\frac{N}{C_2K}$. Mais le cyanure de mercure est promptement décomposé par le soufre et l'hydrogène sulfuré, ainsi que par l'acide hydrochlorique, le soufre et le chlore formant du sulfure et du chlorure de mercure, tandis que l'hydrogène laissé à la place du mercure employé reproduit l'acide hydrocyanique $\frac{N\,H}{C_2}$ (1).

Les 2 atomes de cyanure d'hydrogène qui existent dans l'acide ferrocyanique $Fe\,Cy + 2H\,Cy$ ont au contraire la constitution d'un hydracide ordinaire, l'hydrogène étant aisément remplacé par les métaux basiques, le potassium, etc. Il contient donc $\frac{N_2}{C_4\,H_2}$. Mais le fer du cyanure de fer n'étant pas précipité par la potasse, doit être électro-positif, et le cyanure métallique se représente par $\frac{N\,Fe}{C_2}$.

Acide ferrocyanique $\frac{N\,Fe}{C_2} \cdot \frac{N^2}{C_4\,H_2}$;

Ferrocyanure de potassium $\frac{N\,Fe}{C_2} \cdot \frac{N^2}{C_4K_2}$.

(1) Rien ne prouve mieux la difficulté de concilier les théories anciennes et nouvelles que cette nécessité admise par M. Graham de considérer le cyanure de mercure et celui de potassium comme deux corps renfermant deux radicaux différents. (R.)

Les formules de l'acide ferricyanique ($H_3 + Fe_2 Cy_6$) et du ferricyanure de potassium ($K_3 + Fe_2 Cy_6$) sont

$$\frac{N\,Fe_2\;.\;N_3}{C_6\;.\;C_6\,H_3} \text{ et } \frac{N_3 Fe_2\;N_3}{C_6\;\;C_6\,K_3}.$$

En donnant au sulfocyanogène $C_2\,NS_2$ la formule moléculaire $\frac{NS_2}{C_2}$, ses combinaisons seront

Acide hydrosulfocyanique hydraté $\frac{NS_2}{C_2H}$;

Sulfocyanure de potassium $\frac{NS_2}{C_2\,K}$.

L'acide cyanique hydraté et le cyanate de potasse seront représentés par des formules analogues :

Acide cyanique hydraté $\frac{N\,O_2}{C_2\,H}$;

Cyanate de potasse $\frac{N\,O_2}{C_2\,K}$;

Les deux corps isomères, le cyanate de potasse et l'urée, ont une formule moléculaire différente.

Cyanate d'ammoniaque $\frac{N\,O_2\,N}{C_2\,H\,H_3}$;

Urée $\frac{N\,O_2\,.\,N}{C_2\,H_2\,H_2}$.

On représente l'urée comme renfermant 1 at. de cyanogène, 2 at. d'eau et 1 at. d'amidogène. D'après l'opinion générale elle contient 2 atomes d'oxyde de carbone et 2 d'amidogène, ce qu'on peut représenter par la formule

$$\frac{O_2\,N\,N}{C_2\,H_2\,H_2}.$$

Mais le cyanogène existant probablement dans l'urée, la première formule est préférable. On peut alors comparer l'urée à l'allantoïne, qui contient 2 atomes de cyanogène et 3 atomes d'eau.

Allantoïne $\frac{N_2\,O_3}{C_4\,H_3}$ ou $\frac{N\,O_3\,N}{C_2\,H_3\,C_2}$.

En doublant son atome, cette matière et sa combinaison avec l'oxyde d'argent deviennent

$$\frac{N_4\,O_6}{C_8\,H_6} \text{ et } \frac{N_4\,O_6}{C_8\,H_5\,Ag}.$$

D'après la différence d'action de la potasse sur des corps isomériques, tels que la liqueur des Hollandais et le chlorure d'éthyle protochloré, on ne peut douter de la différence de leur formule moléculaire,

$$\text{Liqueur des Hollandais } \frac{H_3\,Cl\,Cl}{C_4\,H};$$

$$\text{Chlorure d'éthyle protochloré } \frac{H_4\,Cl_2}{C_4}.$$

Tandis que les autres composés chlorés de chlorure d'éthyle sont $\frac{H_3\,Cl_3}{C_4}$ et $\frac{H_2\,Cl_4}{C_4}$, ceux du gaz oléfiant sont, d'après l'action des alcalis, $\frac{H_2\,Cl_2\,Cl}{C_4\,H}$ et $\frac{H\;Cl_3\,Cl}{C_4\,H}$. Car la liqueur des Hollandais et les deux autres corps cèdent à la potasse H Cl, et abandonnent trois composés du même type $\frac{H_3\,Cl}{C_4}$, $\frac{H_2\,Cl_2}{C_4}$ et $\frac{H\,Cl_3}{C_4}$.

Les éléments qui sont électro-négatifs ou basiques ensemble dans un composé, exercent entre eux une influence réciproque, bien qu'on puisse supposer qu'ils ne sont pas combinés comme ceux dont l'état électrique est opposé, car on trouve une tendance à s'organiser en couples. Ainsi, la combinaison chlorée d'oxyde d'éthyle a pour formule empyrique $C^4\,H^3\,Cl^2\,O$, et pour formule moléculaire $\frac{H_3\,Cl_2\,O}{C_4}$, ou mieux $\frac{H_2\,Cl_2\,H\,O}{C_4}$, où les 3 atomes d'hydrogène sont associés à 3 autres plus négatifs encore, 2 de chlore et 1 d'oxygène. On ne peut douter que ces trois atomes d'hydrogène ne soient à l'abri de l'action ultérieure du chlore et moins aisément chassés que les deux autres.

La formule moléculaire de l'huile d'amandes amères ou de l'hydrure de benzoïle, paraît être $\frac{H_6\,O_2}{C_{14}}$; celle de l'acide benzoïque hydraté $\frac{H_5\,O_3\;O}{C_{14}\,H}$; celle de l'huile de spiræa iso-

mérique avec la dernière $\frac{H_5\,O_4}{C_{14}\,H}$; celle de l'acide chlorosalicylique $\frac{H_4\,O_4\,Cl}{C_{14}\,H}$, et celle de l'ac. salicylique hydraté $\frac{H_5\,O_6}{C_{14}\,H}$ ou $\frac{H_5\,O_5\,O}{C_{14}\,H}$.

Dans l'huile de spiræa, le seul atome basique d'hydrogène peut se déplacer, comme dans un hydracide, par la formation d'un sel, tandis que pour l'acide benzoïque hydraté dans la même circonstance, l'hydrogène et l'oxygène disparaissent à la fois.

L'acide bromobenzoïque hydraté et bibasique est une association de deux acides, dont l'un perd 1 at. d'hydrogène remplacé par le brome $O + C_{14}H_5O_4$ et $H + C_{14}H_4BrO_4$. Les formules seront $\frac{H_5\,O_4\,O}{C_{14}\,H}$ pour le premier, et $\frac{H_4\,O_4\,Br\,O}{C_{14}\,H}$ pour le second.

Pour la benzamide Bz + Ad ou bien $C_{14}H_5O_2 + NH_2$, la formule peut être $\frac{H_5\,N\,O_2}{C_{14}\,H_2}$, où N remplace les 3 O de l'acide benzoïque hydraté.

L'hydrobenzamide $C_{14}\,H_6\,N\,\frac{2}{3}$ provient de l'action de l'ammoniaque sur l'hydrure de benzoïle. La formule moléculaire est $\frac{H_6\,N\,\frac{2}{3}}{C_{14}}$, ou bien celle de l'huile dans laquelle $N\,\frac{2}{3}$ remplace 2 O.

La salicylimide $HO + C_{14}H_5ON\frac{2}{3}$ provient de l'action de l'ammoniaque sur l'acide salicylique. Sa formule est $\frac{H_5\,O_2\,N\,\frac{2}{3}}{C_{14}\,H}$ ou $\frac{H_5\,N\,\frac{2}{3}\,O\,O}{C_{14}\,H}$, c'est-à-dire celle de l'acide salicyleux où $N\,\frac{2}{3}$ remplace 2 O.

La chlorosalicylimide $C_{14}H_3\;Cl_3\;O_2\;N\,\frac{2}{3}$, serait $\frac{H_2Cl_3\,N\,\frac{2}{3}\,O_2}{C_{14}\,H}$ ou $\frac{Cl_3\,H_2\,O_2\,N\,\frac{2}{3}}{C_{14}\,H}$, le chlore remplaçant 3 atomes d'hydrogène électro-négatif.

Formation des acides. — La formule de la benzine est

$\frac{H}{C_{12}}$, celle de la sulfobenzide $\frac{H_5SO_2}{C_{12}}$ ou $\frac{H_5\,O_2}{C_{12}S}$; l'acide sulfobenzique se forme avec fixation d'acide sulfurique $\frac{H_5\,O_2\,O_3\,O}{C_{12}SSH}$ ou $\frac{H_5SO_2O_3\,O}{C_{12}\,SH}$.

L'cide sulfureux est un corps analogue à la sulfobenzide ; l'acide hyposulfurique renferme un hydrate d'acide sulfurique. L'acide sulfureux est $\frac{O_2}{S}$. L'acide hyposulfurique hydraté est $\frac{O_2O_3\,O}{SSH}$.

La benzile neutre $C_{14}H_5O_2$ ou $C_{28}H_{10}O_4$ devient du benzilate de potasse en fixant les éléments de l'hydrate de potasse. Benzile $\frac{H_{10}O_4}{C_{28}}$; benzilate de potasse $\frac{H_{10}\,O_4\,O\,O}{C_{28}\,H\,K}$. En saturant la potasse par un acide énergique, on forme l'acide benzilique hydraté $\frac{H_{10}O_4OO}{C_{28}HH}$. Neutralisé par les bases, cet acide perd 1 atome d'eau et le remplace par 1 atome d'oxyde métallique.

Chlorisatine.—Dissoute dans la potasse, elle se convertit en chlorisatinate.

$$\text{Chlorisatine } \frac{H_4\,Cl\,O_3N}{C_{32}}.$$

Chlorisatinate de potasse $\frac{H_4\,Cl\,O^3OON}{C_{16}HK}$; avec un acide énergique on obtient l'acide chlorisatinique $\frac{H_4\,ClO_3NOO}{C_{16}\,H\,H}$.

Les acides concentrés lui enlèvent son eau et reproduisent la chlorisatine neutre. Il est clair que les acides anhydres tels que SO_3, PO_5, appartiennent à la classe de la sulfobenzide et de la chlorisatine, et doivent à la présence d'un atome d'eau le pouvoir de se combiner aux bases.

Hydrate d'acide sulfurique $\frac{O_3O}{SH}$; hydrates d'acide phosphorique $\frac{O_4\,O}{PH}$, $\frac{O_5\,O_2}{PH_2}$, $\frac{O_5\,O_3}{PH_3}$.

Nous avons d'autres séries de combinaisons dont les termes diffèrent par les proportions d'eau ou de ses éléments, comme l'amidon, la gomme et le sucre d'amidon ; la gomme étant l'amidon plus 1 atome d'eau, et le sucre représentant l'amidon plus 2 atomes d'eau. On ne peut cependant aujourd'hui assigner une formule moléculaire probable au radical de l'amidon et de bien d'autres séries de combinaisons, faute de savoir le rôle que joue l'hydrogène dans leur constitution ; là, en effet, il n'est point remplacé par un autre élément plus décidément basique ou négatif.

Sur les matières alimentaires azotées du règne végétal ;

PAR M. LIEBIG.

Les matières azotées qu'on trouve toutes formées dans les plantes et qui font partie de leur constitution sont très-nombreuses et diffèrent considérablement entre elles par leurs propriétés.

Plusieurs de ces corps appartiennent à certains genres de plantes, d'autres ne se trouvent que dans quelques individus et manquent dans tous les autres de la même famille ou se trouvent quelquefois dans deux ou plusieurs plantes de familles différentes. Cette classe de combinaisons azotées ne constitue qu'une très-minime partie du fruit, de la feuille ou de la racine des plantes dans lesquelles elles sont contenues. Elle se distingue ordinairement par une action propre et presque toujours vénéneuse ou, si l'on veut, médicale sur l'organisme animal. Ces matières, auxquelles appartiennent toutes les bases organiques, la cafféine, le piperin, l'asparagine, ne peuvent être regardées comme aliments, parce qu'elles manquent dans la partie de la plante qui sert de nourriture, ou parce que la très-petite quantité qu'on en mange ne paraît nullement propre à remplacer les substances employées par le procédé de la vie, ou à augmenter la masse du corps animal.

Une autre classe peu nombreuse de substances azotées

est extrêmement répandue; elle se compose de ces trois ou quatre matières dont une se retrouve sans exception dans toutes les plantes, tandis que les autres ne sont propres qu'à quelques familles ; ce sont réellement les aliments azotés: ils sont connus sous le nom d'*albumine végétale*, de *gluten* et de *légumine*.

L'albumine végétale, remarquable par sa solubilité dans l'eau, se trouve dans la sève des plantes ; plus fréquemment et dans un état plus pur dans les graines riches en huile.

Le gluten forme en grande partie la graine des céréales ; la légumine se trouve en abondance dans les fruits à cosse, comme les pois, les lentilles, les haricots. Ces matières, auxquelles on doit encore en ajouter une quatrième, que j'appellerai *fibrine végétale*, sont les aliments propres aux herbivores. Leur sang et toutes les parties de leur corps qui renferment de l'azote proviennent de ces matières. Ce sont les plantes qui, en général, préparent la nourriture des animaux, car les carnivores ne mangent véritablement dans les herbivores que les plantes qui avaient servi de nourriture à ces derniers.

Tous les principes azotés des animaux proviennent donc des plantes (1).

La comparaison des moyens de nutrition chez les herbivores et les carnivores est un problème important pour le physiologiste. On sait que les appareils digestifs sont très-différents dans les deux classes, mais que l'assimilation par le sang se fait de la même manière pour les deux.

Le mode de nutrition des carnivores est très-simple : tous leurs aliments sont identiques avec les parties de leur corps ; la chair, le sang, les membranes, etc. qu'ils dévorent ne diffèrent en rien sous le rapport chimique de leur propre chair et de leur sang. Les aliments du carnivore prennent dans l'estomac une autre forme sous l'influence de

(1) Il est à peine nécessaire de faire remarquer que ce théorème avec tous ses développements a été énoncé et publié par MM. Dumas et Boussingault plusieurs mois avant la publication du Mémoire de M. Liebig. (R.)

ses organes digestifs, mais ils n'éprouvent aucune altération chimique; ils deviennent liquides et propres à être conduits dans toutes les parties du corps, et ils reprennent la forme du sang, d'où ils provenaient. La vitalité des appareils qui président à la digestion et à la formation du sang dans les carnivores se borne à une métastase des aliments qui les rend susceptibles d'être assimilés; seulement les matières inorganiques en excès, la terre des os, les sels insolubles de magnésie sont rejetés sans altération par le rectum.

Le mode de nutrition chez les herbivores semble au premier abord beaucoup moins simple, leur appareil digestif est plus compliqué, leurs aliments sont moins semblables aux principes qui constituent leur corps.

Toutes les plantes qui servent de nourriture aux herbivores contiennent, outre les principes azotés, d'autres matières qui en sont dépourvues et qui sont nécessaires au procédé de la vie. Ces corps, parmi lesquels on rencontre principalement la fécule, la *gomme*, le *sucre*, disparaissent dans l'organisme; ils sont évidemment employés dans un but déterminé et servent à l'entretien de certaines fonctions vitales qui, dans les carnivores, s'opèrent d'une autre manière.

Afin de reconnaître avec certitude la part que ces matières non azotées prennent dans la nutrition, il est nécessaire de déterminer exactement la composition des matières alimentaires végétales azotées.

Si l'analyse établit que la composition de l'albumine végétale, du gluten, de la fibrine et de la légumine diffère de celle du sang des animaux ou de leur fibrine et de leur albumine, il est clair que la fécule, la gomme, le sucre serviront à combler cette différence par leurs propres éléments.

Si, par exemple, on constatait que l'albumine végétale contient pour la même quantité d'azote moins de carbone que celle des animaux, il en résulterait que le mélange de sucre, de fécule, de gomme avec ces matières alimentaires azotées est nécessaire pour qu'elles puissent se convertir en

albumine et fibrine animales, ou en un mot en sang. S'il manquait du carbone à la fibrine, à l'albumine végétales, ce déficit paraîtrait comblé par la fécule, le sucre, la gomme, ces corps contenant du carbone et les éléments de l'eau; ainsi le carbone manquant aux aliments végétaux azotés, serait ajouté et fourni par ces matières.

Mais d'un autre côté, si l'analyse démontre que les aliments azotés du règne végétal possèdent la même composition que le sang, ou l'albumine et la fibrine, il sera évident que, de quelque manière que se fasse l'assimilation, le carbone de la fécule et des autres principes non azotés ne peut être employé à la formation du sang. Si l'albumine et la fibrine végétales contenaient l'azote et le carbone dans la même proportion que l'albumine et la fibrine animales, une partie du carbone de ces substances devrait s'en séparer, si celui de la fécule était employé à en faire partie, ce qui serait contradictoire.

En troisième cas, si les aliments azotés contiennent pour la même quantité d'azote une proportion plus forte de carbone, que les principaux principes de l'organisme animal, il n'est plus vraisemblable que la fécule, le sucre, la gomme soient employés à augmenter les principes azotés de l'animal ou à remplacer les parties détruites par le procédé de la vie, puisque alors il faudrait en outre qu'une certaine portion de carbone s'en séparât pour les faire passer à l'état de sang, de fibre musculaire, etc.

Aucun principe d'un organe, aucun organe doué d'une fonction vitale n'est exempt d'azote; en fait de principes non azotés le corps ne contient que de l'eau et de la graisse, qui dans cet état ne possèdent pas de forme, sont privées d'activité vitale et ne servent que comme médiateurs du procédé de la vie. L'aliment de l'animal doit contenir autant d'azote (et plus encore dans la jeunesse) qu'il en sort du corps par la transformation des organes déjà créés et par les appareils sécrétoires. Si l'aliment ne contient pas cet azote ou la ma-

tière azotée propre à la reproduction, l'équilibre est rompu, la masse du corps ne s'accroît plus, ou plutôt elle diminue.

Les expériences que l'on a faites sur des animaux avec le sucre, la gomme et la fécule montrent qu'aucune fonction vitale n'engendre ni élément ni azote, et que les animaux nourris avec ces aliments périssent d'inanition.

Dans un seul cas seulement, les aliments dépourvus d'azote, tels que le sucre, la gomme, la fécule et les matières d'une composition semblable, peuvent servir à la reproduction ou devenir partie intégrante d'un organe : quand les aliments végétaux azotés pour un même nombre d'atomes d'azote contiennent moins de carbone que le sang ou les autres principes de l'animal.

Les recherches sur la composition de la fibrine, de l'albumine, des membranes produisant de la gélatine, ainsi que les parties azotées du règne végétal, ont occupé, l'année dernière, dans mon laboratoire, un grand nombre de médecins habiles et de chimistes distingués. Je me suis moi-même occupé de la préparation des matières végétales employées à l'analyse, et ce sont les résultats généraux que nous avons obtenus que je publie maintenant.

Les recherches analytiques, les résultats numériques, la description des expériences seront communiqués au public par les docteurs Scherer et Jones. Je me contente pour le moment d'établir les relations les plus générales et dont les conséquences sont indépendantes de la composition en centièmes.

La fibrine, l'albumine, le caséum se distinguent à l'état naturel par leurs propriétés extérieures et par la manière dont ils se comportent par l'eau et la chaleur; la fibrine retirée du sang est complétement insoluble dans l'eau froide, l'albumine du sang se mêle avec l'eau en toute proportion; l'albumine de l'œuf est soluble dans l'eau.

La fibrine fraîche se présente sous la forme de fibres transparentes, élastiques et douces au toucher, qui ne

sont pas gluantes, et qui, pétries, ne s'agglomèrent pas.

L'albumine, à une certaine température, se coagule en une masse blanche, douce au toucher, élastique, et qui ne peut être pétrie, et elle ne peut être précipitée par l'acide acétique. Le caséum du lait animal, la principale nourriture du jeune animal, se distingue de la fibrine par sa solubilité dans l'eau. Ses dissolutions ne se coagulent pas à la température de l'eau bouillante comme l'albumine, mais par l'évaporation, il se forme à leur surface une pellicule qui, après avoir été enlevée, se renouvelle toujours. Le caséum est précipité par l'acide acétique en masses épaisses et entre-liées.

La fibrine, l'albumine, le caséum possèdent un caractère commun, c'est la manière dont ils se comportent avec l'acide chlorhydrique concentré. Ces matières se dissolvent à chaud dans ce liquide, la dissolution exposée à une haute température prend une belle couleur lilas, qui devient enfin d'un beau bleu-violet. Arrivées à cet état de la décomposition, les trois substances se comportent de la même manière avec le carbonate d'ammoniaque et d'autres réactifs.

D'après les analyses si nombreuses et si souvent répétées, il est certain que la fibrine, l'albumine, le caséum possèdent la même composition; ils contiennent les éléments organiques dans le même rapport, mais ils sont disposés dans un autre ordre, ce qui explique la différence dans leurs propriétés.

Si l'on analyse les gaz produits dans la combustion de ces corps par l'oxyde de cuivre, on trouve qu'ils consistent en un mélange d'acide carbonique et d'azote. Le mélange obtenu dans l'analyse qualitative donne 8 parties en volume, et il y en a à peu près 7 d'acide carbonique et 1 d'azote. D'après le mode d'analyse quantitative indiquée par MM. Will et Warentrapp pour la détermination de l'azote sous la forme d'ammoniaque, on trouve que l'azote est à l'acide carbonique comme 1:8, ou bien sur 8 équivalents de carbone 1 équivalent d'azote.

La combustion par l'oxyde de cuivre donne un rapport plus faible en carbone; cela tient à la combustion incomplète de ces matières d'une combustion difficile; lorsque l'on emploie du chromate de plomb avec certaines précautions, elle est plus complète, et le rapport du carbone se rapproche plus de celui déterminé directement. La viande desséchée et les tendons de bœuf secs et dépourvus de graisse brûlés par l'oxyde de cuivre, donnent un rapport d'azote et d'acide carbonique comme 1 à 7, rapport identique avec celui que donne l'albumine pure analysée dans les mêmes circonstances.

Le même rapport est fourni par les tendons de bœuf et de chevreuil bouillis et rôtis, par le sang séché à 100°, par la viande des poissons si semblable au blanc d'œuf coagulé, par exemple celle du brochet et du cabiau lavée avec de l'eau.

Si maintenant nous comparons, d'après les considérations développées plus haut et prises comme base, la composition des substances azotées végétales avec celle des principales parties des animaux, il en découle ce fait important que, quelle que soit la matière végétale azotée soumise à l'analyse, elle possède soit une composition complétement identique à la fibrine, à l'albumine ou au caséum, ou, lorsque la composition en centièmes diffère, elle contient le carbone et l'azote dans les mêmes rapports que ces substances animales. Cette ressemblance remarquable va encore plus loin, car ces substances végétales possèdent des propriétés analogues, ce qui fait que l'on peut dire que l'animal ne fait que donner une forme nouvelle à son sang et à ses tendons, et que les plantes lui en fournissent la substance toute formée eu égard aux rapports des éléments.

Les herbivores se nourrissent d'albumine végétale, de fibrine et de caséum, qui ont la même composition, et dans la plupart des cas les mêmes propriétés que leur sang, leur albumine et leur chair musculaire, considérés chimiquement.

D'après leur manière de se comporter avec l'ammoniaque liquide diluée et l'acide acétique à la température ordinaire, les substances azotées végétales se distinguent en trois modifications. J'appellerai fibrine des plantes la partie insoluble des graines des céréales dans l'eau et dans l'ammoniaque. Cette matière manque dans les fruits à cosse.

Sous le nom d'albumine végétale, je désigne le principe azoté soluble dans l'eau qui se trouve dans le suc des plantes, et qui se coagule à la température de l'eau bouillante comme l'albumine animale; l'albumine végétale n'est pas précipitée par l'acide acétique.

Le caséum végétal est soluble dans l'eau froide, la dissolution ne se coagule pas par la chaleur; elle est précipitée par des acides, et les précipités sont solubles dans l'ammoniaque et non dans l'acide acétique étendu d'eau.

Le caséum végétal s'obtient des fruits à cosses, des pois, haricots, lentilles, etc., de la manière suivante: on les laisse dans l'eau chaude jusqu'à ce qu'ils soient assez ramollis pour être réduits en pâte dans un mortier de porcelaine, et l'on étend la masse obtenue de 5 ou 6 fois son volume d'eau; l'on passe le tout sur un fin tamis, et il s'écoule une dissolution de caséum mélangée de fécule. On laisse reposer pendant une ou deux heures le liquide trouble, blanchâtre, afin que toute la fécule se dépose. Le caséum est en dissolution dans le liquide que l'on sépare de la fécule; ce liquide est d'un blanc jaunâtre et trouble. Ce manque de transparence est dû à la présence d'une matière graisseuse, de la nature de la cire, qui y est mélangée, ou à une précipitation continuelle de caséum; mais, si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, le liquide devient plus transparent.

Les fruits à cosses, réduits en poudre fine et étendus d'eau, sont sans action sur les couleurs végétales; mais, après quelques heures, la réaction acide ne tarde pas à se manifester: c'est la formation de cet acide qui cause la non-transparence et le commencement de la précipitation du ca-

séum dans la dissolution obtenue par les fruits à cosses.

Cette dissolution, portée à l'ébullition, ne se coagule pas; mais elle se recouvre d'une pellicule qui se renouvelle constamment, lorsqu'on l'enlève, comme cela arrive pour le lait.

Tous les acides, sans exception, la coagulent. Lorsqu'on la traite par l'acide acétique, elle se transforme aussitôt en bouillie de petits flocons qui ne disparaissent pas dans un excès d'acide acétique. L'acide tartrique et l'acide oxalique y forment un coagulum, qui disparaît dans un excès d'acide. L'acide sulfurique et l'acide azotique donnent naissance, dans ces dissolutions acides, à un nouveau précipité. Le caséum du lait se comporte comme le caséum végétal. L'acide acétique, oxalique, tartrique, le coagulent; les deux derniers acides dissolvent le précipité, lorsqu'ils sont en excès; les acides sulfurique et chlorhydrique y déterminent alors un nouveau précipité.

Les précipités que l'on obtient au moyen des acides et du caséum végétal ont une réaction acide : ce sont des combinaisons de caséum et d'acide qui, dans leurs rapports, sont identiques avec les combinaisons correspondantes fournies par le caséum du lait. L'alcool le coagule comme le lait.

Si l'on abandonne à elle-même la dissolution de caséum telle qu'on l'a obtenue des haricots ou des lentilles, elle se coagule, après vingt-quatre heures, à la température de 15 à 20°, et forme un précipité gélatineux très-semblable au fromage, surnagé par un liquide transparent, jaune verdâtre, qui possède une réaction acide. On remarque aussi, pendant ce temps, un faible dégagement de gaz. L'acide qui se forme ainsi est l'acide lactique reconnaissable à son sel de zinc.

La partie coagulée est du lactate de caséum végétal qui possède une réaction acide, qui ne peut lui être enlevée que par de nombreux lavages à l'eau ou à l'alcool.

Le lactate de caséum végétal est soluble dans l'ammo-

niaque et dans les alcalis: traité par l'alcool ou l'éther, il leur cède une substance grasse, colorée en vert. Lorsque l'on fait bouillir pendant un certain temps la dissolution alcaline avec un excès de potasse, et si l'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu d'eau, il se développe en abondance de l'acide sulfhydrique, et il se forme un précipité. Il se comporte absolument comme le caséum du lait avec les sels métalliques et terreux.

Le sulfate de magnésie, l'acétate de chaux et autres sels de chaux, ne précipitent pas à froid une dissolution de caséum animal; mais, à la moindre élévation de température, la coagulation est instantanée. Le caséum végétal présente les mêmes propriétés. La dissolution de caséum végétal laisse par l'incinération une cendre alcaline complétement blanche, riche en potasse, dont une partie est unie à l'acide phosphorique.

Les sels du caséum végétal insolubles dans l'eau, sont des phosphates de magnésie et de chaux, ainsi que des phosphates d'oxyde de fer; donc les mêmes que dans le caséum du lait.

On ne peut par la macération avec le carbonate de chaux ou de baryte, retirer de caséum soluble dans l'eau, parce qu'il possède la propriété, même à un plus haut degré que le caséum animal, de former, avec la chaux et la baryte, des combinaisons insolubles dans l'eau.

Le caséum animal soluble préparé d'après la méthode de M. Braconnot, contient toujours un corps étranger, et possède ces propriétés au même degré; ses dissolutions ne peuvent être chauffées avec le carbonate de chaux ou de baryte sans décomposition, il se forme des combinaisons insolubles, qui, à l'air, deviennent dures comme de la pierre.

Le caséum animal préparé par Berzélius contient encore 6,5 pour 100 de matières étrangères, des phosphates de magnésie, de fer, de chaux, et de la chaux libre, ce qui fait que l'on ne connaît pas plus le caséum animal pur et

soluble, que le caséum végétal dépourvu d'acides ou de bases.

En un mot, il n'existe entre ces deux corps aucune différence dans la composition et dans leur manière de se comporter.

Il est, en vérité incompréhensible que l'identité de ces deux substances ait échappé aux yeux des chimistes. Braconnot, dans son Mémoire sur le caséum du lait (*Ann. Ch. et Ph.*, T. XLIII, p. 347), dit : « Je dois ici avouer que, dans mes recherches sur les graines des légumineuses, avant donc que je connusse les propriétés du caséum, je puis être tombé en erreur en décrivant la légumine comme une substance d'un genre propre, et qui maintenant me paraît très-semblable au fromage. »

La fibrine des plantes est la partie principale de la graine des différentes espèces de blé, particulièrement du froment; elle reste en combinaison avec un autre corps, le gluten, lorsque l'on pétrit de la pâte de farine de froment en laissant arriver sur elle un petit filet d'eau, l'albumine et la fécule s'échappent avec l'eau, et, lorsque cette dernière n'est plus colorée en blanc, il reste une masse tenace, d'un gris blanc, visqueuse, capable d'être étirée, et, comme on le voit d'après sa préparation, insoluble dans l'eau chaude et froide. La seule différence qui existe entre la fibrine et l'albumine, c'est l'insolubilité de la première substance; elle partage cette propriété, ainsi que les autres, avec la fibrine animale tirée du sang artériel.

La fibrine végétale reste pure lorsque l'on fait bouillir à plusieurs reprises, avec de l'alcool, le gluten brut de la farine de froment jusqu'à ce que, par l'évaporation, il ne reste aucun résidu; dans cette opération l'alcool dissout le gluten végétal proprement dit.

Après avoir été bouilli avec l'alcool, le gluten perd sa ténacité. La fibrine végétale possède dans cet état, une couleur d'un blanc sale; elle est élastique mais ne se laisse plus étirer; elle contient encore des traces de fécule et de son en faible proportion.

En faisant une bouillie d'eau et de farine, et y ajoutant un peu d'acide sulfurique étendu d'eau, puis soumettant le mélange à une haute température, jusqu'à ce qu'il soit devenu liquide comme de l'eau, on obtient la fibrine sous la forme de flocons gonflés, gris, suspendus; on les filtre, les lave et les fait dissoudre dans une faible dissolution de potasse. Cette dissolution neutralisée avec soin, donne un précipité de gluten et de fibrine, que l'on sépare par l'alcool.

L'albumine végétale est dissoute dans les sucs des plantes, et l'on peut aussi l'extraire des graines de diverses espèces de céréales et des graines oléagineuses au moyen de l'eau froide. Elle se distingue du caséum par la faculté de se coaguler par la chaleur et de n'être pas précipitable par l'acide acétique. Lorsqu'elle est en très-faible proportion, elle ne se sépare pas des dissolutions aqueuses par la chaleur, mais seulement par l'évaporation.

Les graines oléagineuses contiennent le caséum et l'albumine dans des proportions différentes. Un mélange de lait de graines concentré avec de l'éther privé d'alcool, se sépare en deux couches par le repos : la supérieure contient l'huile, l'inférieure contient les substances végétales solubles dans l'eau. Cette partie aqueuse, transparente, se trouble par l'ébullition; il s'en sépare un caillot blanc d'albumine, tandis que le caséum reste dissous dans le liquide, d'où on le retire en le précipitant par l'acide acétique. L'albumine d'amande douce est remarquable par ses changements faciles et par sa propriété à faciliter la décomposition de l'amygdaline. Lorsque des amandes, d'où l'on a extrait l'huile grasse par la pression et un traitement par l'éther, sont étendues d'eau froide, et que l'on décompose la dissolution ainsi obtenue par l'acide acétique, le caséum (1) s'en sépare et l'albumine reste dissoute. Les propriétés que nous venons de mentionner lui ont fait donner un nom particulier par M. Robiquet.

---

(1) Ce corps n'est pas du caséum. (R.)

Si l'on râpe des amandes douces pilées, et qu'on les laisse bouillir pendant quelques minutes avec de l'eau, le sucre, la gomme et la plus grande partie du caséum sont dissous ; en débarrassant le résidu de son huile grasse, on obtient de l'albumine coagulée qui se comporte, comme le blanc d'œuf coagulé avec les alcalis et les acides et qui possède la même composition. Après la combustion, les amandes douces laissent 3,17 p. 100 de cendres riches en carbonate de potasse; en outre, elles contiennent des phosphates de magnésie et de chaux, ainsi que des traces de fer et de phosphates alcalins.

Ce sont les mêmes sels que l'on trouve dans le lait, et l'on peut à peine mettre en doute que la potasse ne soit unie dans les amandes, de même que dans le lait, avec le caséum et l'albumine.

On admet généralement que l'alcali dans le lait est uni à de l'acide lactique; mais, jusqu'à présent, l'on n'a pas découvert cet acide dans le lait frais. On sait qu'il se forme aussitôt que le lait vient d'être trait, que sa proportion augmente toujours, jusqu'à ce qu'enfin il s'ensuive la décomposition de la combinaison alcaline, la coagulation et la formation du lactate de caséum, ou fromage. La farine du froment contient une assez forte proportion d'albumine qui se dissout dans l'eau froide et qu'on peut en séparer sous forme de caillot par l'évaporation.

Les sucs végétaux de toute espèce donnent par l'ébullition plus ou moins d'albumine végétale coagulée, d'une couleur blanche, grise ou verte; dans cet état, comme la couleur l'indique, elle est plus ou moins souillée par de la chlorophylle et de la graisse incolore cristallisable, ou plutôt de la cire. Les sucs les plus riches en albumine sont ceux des carottes jaunes et blanches, des branches vertes des pois, des choux, et principalement des légumineuses.

Sous le nom de gluten on a désigné la partie visqueuse que le gluten brut cède à l'alcool. Après l'évaporation de l'alcool et le lavage du résidu avec l'eau chaude, il reste

sous la forme d'une substance molle, très-visqueuse, jaunâtre, qui possède toujours une réaction acide.

Le gluten est une combinaison de caséum ; il se distingue de la fibrine par sa grande solubilité dans l'alcool bouillant et la facilité avec laquelle il est dissous à la température ordinaire par l'ammoniaque étendue d'eau. Si l'on fait bouillir cette solution ammoniacale saturée, qu'on y ajoute goutte à goutte de l'acide acétique, il se forme, même avant la neutralisation, un caillot blanc et épais, qu'il est impossible de distinguer du fromage bouilli ou du blanc d'œuf coagulé. Cette masse contient de l'ammoniaque en combinaison chimique, elle la perd par l'ébullition dans de l'eau étendue d'un peu d'acide acétique. En la lavant avec de l'eau et en la laissant sécher à l'air libre, elle perd de même son ammoniaque.

Si l'on délaye du gluten brut avec de l'ammoniaque étendue, il reste de la fibrine végétale, et l'on obtient une dissolution trouble de gluten qui donne, par l'ébullition avec de l'acide acétique, la masse coagulée dont nous venons de parler. Cette masse est sensiblement de la composition de l'albumine.

Voici le tableau comparatif de la composition des aliments azotés et de la fibrine, du caséum, de l'albumine des animaux.

Fibrine végétale.

	Dr Jones.	Dr Scherer.	
Carbone	53,83	54,603	54,603
Azote	15,59	15,810	15,810
Hydrogène	7,02	7,302	7,491
Oxygène, Soufre, Phosphate	23,56	22,285	22,096

Caséum végétal.

	Dr Scherer.	Warentrapp.	
Carbone	54,138	51,41	C : N = 8 : 1
Azote	15,672	14,48	
Hydrogène	7,156	Sulfate de caséum ?	
Oxygène, Soufre	23,034		

Albumine végétale tirée

	de l'orge, Dr Jones.	du froment,	du gluten. Will et Warentrapp.
Carbone	54,74	55,01	54,85
Azote	15,85	15,92	15,88
Hydrogène	7,77	7,23	6,98
Oxygène, Soufre, Phosphate	21,64	21,84	22,39

Gluten végétal (Dr Jones).

	brut.	purifié av. l'éther.	plus pur.
Carbone	58,47	56,80	55,22
Azote			15,98
Hydrogène	7,65	7,60	7,42
Oxygène			21,38

Je dois faire les remarques suivantes sur ces analyses, qui comme je l'ai dit ont été faites dans mon laboratoire :

D'après ces résultats, l'azote et le carbone sont contenus dans le même rapport dans toutes ces matières.

L'albumine, la fibrine, le caséum des plantes, possèdent, quant à leurs éléments organiques, la même composition, 8 équivalents de carbone pour 1 équivalent d'azote.

Ce rapport est exactement le même que celui que trouva Mulder dans l'albumine végétale; les analyses de Marcet sur le gluten pur et impur, donnent un rapport plus fort, et M. Boussingault, dans ses analyses du gluten et de l'albumine, a trouvé un rapport plus faible pour le carbone. Pour compléter, je cite encore ces analyses :

Gluten de froment, brut.

	Marcet.	Boussingault.
Carbone	55,7	53,5
Azote	14,5	15,0
Hydrogène	7,8	7,0
Oxygène	22,0	24,5

M. Boussingault prépara le gluten brut avec la farine de froment, il le fit bouillir avec de l'alcool et précipita la dissolution après l'évaporation, au moyen de l'eau. Ce gluten (I) fut dissous dans l'acide acétique et précipité par le carbonate d'ammoniaque (II). Ces deux précipités furent analysés et donnèrent (abstraction faite des cendres) les résultats suivants :

	(I).	(II).
Carbone........	54,2	52,3
Azote...........	13,9	18,9
Hydrogène......	7,5	6,5
Oxygène........	24,4	22,3

La partie de la farine soluble dans l'eau, l'albumine, qui, par l'évaporation de l'eau à chaud, se présente sous la forme de caillots, donne au même chimiste :

Carbone.....	52,7
Azote.......	18,4
Hydrogène...	6,9
Oxygène.....	22,0

Par la dissolution du gluten brut dans l'acide acétique, on obtient une solution trouble et glaireuse qui, longtemps même avant la neutralisation, est précipitée par le carbonate d'ammoniaque pur, en une masse blanche, non visqueuse mais qui se laisse tirer en fils. Elle contient encore une substance semblable à la glu, et qui peut lui être enlevée par l'éther ; le traitement de l'albumine et du gluten par l'éther a été négligé par M. Boussingault, mais cette négligence ne peut être la cause de la différence dans le rapport du carbone. Il nous a été démontré par un grand nombre d'expériences que la cause de cette différence tient à ce que ces matières une fois desséchées, sont difficiles à réduire en fine poudre, et étant d'une nature coriace et cornée, elles sont incomplétement brûlées par l'oxyde de cuivre ; ce n'est qu'avec le chromate de plomb ou avec le chlorate de potasse que leur carbone peut être complétement transformé en acide carbonique.

Quant à ce qui concerne le rapport trop fort en azote indiqué par M. Boussingault, je me rapporte à ce que j'ai dit au commencement : que toutes les combustions avec l'oxyde de cuivre d'après la méthode quantitative employée dans les analyses de MM. Will, Warrentrapp, Scherer et Jones, si elles n'ont pas donné 18 pour 100, elles ont fourni cependant 17 ou 17,5 pour 100, ou le rapport de 1 volume d'azote pour 6,9, 7,0, 7,2, 7,3, de carbone seulement : en em-

ployant le chromate de plomb dans les dernières combustions, on obtient le rapport de 1 : 8. D'après la méthode quantitative que j'ai décrite et dont Mulder s'est servi, ainsi que de la nouvelle méthode pour la détermination de l'azote et qui fournit des résultats très-exacts le rapport du carbone à l'azote fut, d'après les équivalents, 8 : 1.

Le gluten que je regarde comme une substance accidentelle des céréales et dont les proportions varient beaucoup, puisque la farine de l'orge, du seigle et du blé sarrazin, de même que celle des lentilles, pois, haricots, maïs traitées par l'alcool, donnèrent des matières grasses et d'une apparence résineuse, et seulement des traces de gluten, renferme aussi un acide organique que je n'ai pu obtenir à l'état de pureté. On sait combien peu d'acide acétique ou lactique il faut pour se combiner avec l'albumine ou pour faire coaguler le caséum, et l'on ne connaît pas encore le moyen de séparer cet acide et de l'obtenir pur. M. de Saussure comptait comme partie intégrante du gluten brut un troisième corps, le mucin, qui y existe en très-faible quantité. Le mucin contient de l'azote et sa composition ne peut guère différer de celle de la fibrine, car le gluten brut retiré du froment, a presque la même composition que la fibrine et l'albumine.

L'analyse des parties intégrantes du corps des animaux montre la complète identité qui existe entre leur composition et celle des aliments végétaux.

Mulder obtint dans ces analyses, abstraction faite des cendres,

	Fibrine.	Albumine d'œuf.	Albumine de sérum.	Caséum.
Carbone	54,56	54,48	54,84	54,96
Azote	15,72	15,70	15,83	15,80
Hydrogène	6,90	7,01	7,09	7,15
Oxygène, Phosphore, Soufre	22,82	22,81	22,24	22,09

L'accord de ces résultats avec ceux du Dr Scherer est complet. Il obtint, en défalquant les cendres :

	Fibrine.	Albumine d'œuf.	Albumine de sérum.	Petit lait.
Carbone...	54,454	55,000	55,097	54,507
Azote.....	15,762	15,920	15,948	15,670
Hydrogène.	7,069	7,073	6,880	6,900
Oxygène... Phosphore. Soufre....	22,715	22,007	22,075	22,923

Dans les analyses du Dr Scherer, d'après la méthode quantitative, il obtient un rapport de l'azote à l'acide carbonique comme 1 : 6,9 : 7,0 : 7,1 : 7,2 : 7,3 ; en employant le chromate de plomb dans les dernières combustions, il a trouvé comme 1 : 8 ; d'après l'analyse quantitative selon la méthode de Will et Warrentrapp, on trouve aussi le rapport de 8 équivalents de carbone pour 1 équivalent d'azote. Ce que nous avons désigné sous le nom de petit-lait est la partie du lait qui, après une coagulation libre, reste dissoute et se coagule par l'ébullition ; lorsque l'on en a retiré le caséum, c'est évidemment de l'albumine, car le caséum est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Un simple coup d'œil jeté sur ces nombres montre que les herbivores trouvent dans les plantes leur albumine et leur fibrine toutes formées ; que les sucs des plantes renferment l'albumine, la farine de froment et les autres céréales les éléments de la chair musculaire ; les lentilles, les pois, les haricots contiennent le même principe azoté que le lait des animaux ; ils se nourrissent de la viande, du sang et du caséum que leur fournissent les plantes, tandis que leur propre chair sert de nourriture aux carnivores.

La similitude des aliments végétaux azotés avec les parties essentielles du sang ne s'étend pas seulement à la composition chimique, ce n'est pas seulement des rapports numériques qui permettent de les placer en regard ; mais encore principalement leurs réactions qui sont les mêmes, soit que

l'on envisage l'albumine ou le caséum végétal, soit que l'on envisage les substances correspondantes tirées des animaux.

L'albumine végétale obtenue en faisant bouillir le suc des plantes et dépouillée de sa graisse et de ses substances colorantes par l'éther et l'alcool ne peut être aucunement distinguée du blanc d'œuf obtenu d'une dissolution aqueuse faible, soit par ses propriétés extérieures, soit par la manière dont elle se comporte envers les alcalis, les acides, la teinture de noix de galle, le sublimé, la créosote, etc. On peut dire la même chose du caséum végétal; ce corps, à ce qu'il me paraît, se trouve fréquemment dans les matières végétales; toutes les graines oléagineuses en contiennent une assez forte proportion. Une émulsion de ces graines ressemble beaucoup au lait des animaux, seulement leur contenu d'albumine (ou petit-lait) est plus fort que dans le lait animal; le lait végétal contient de la graisse qui correspond au beurre, de plus du sucre, du caséum et de l'albumine; ces substances y sont évidemment unies avec un alcali. Par la chaleur l'albumine se coagule et monte avec l'huile à la surface du liquide; ce dernier, séparé de la masse, devient acide après vingt-quatre heures, il se dépose du caséum d'un blanc éclatant, et le liquide renferme de l'acide lactique.

Un lactate de caséum végétal exposé pendant plusieurs jours à une douce chaleur dans une dissolution de sucre de canne pur et cristallisé, transforme le sucre en acide acétique, en acide lactique et en un corps semblable à la gomme arabique, positivement comme il arrive lorsque le fromage animal est placé dans les mêmes circonstances. Le caséum d'amandes douces, donne comme celui qui est tiré de la graine des légumineuses quand on l'expose à une chaleur douce avec de la potasse, une assez forte quantité de sulfure de potassium; des acides occasionnent alors un précipité de protéine avec un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré.

Le corps que j'ai appelé fibrine végétale est le même que celui que Berzélius appelait blanc d'œuf des céréales; mais si tous ces noms, comme l'analyse le démontre, se rapportent

à des modifications d'un seul et même corps, on ne doit pas donner le nom d'albumine (qui entraîne avec lui l'idée de solubilité dans certains liquides et de la faculté de reparaître coagulée par l'action de la chaleur) à la partie de la graine des céréales complétement insoluble dans l'eau. Dans toutes ses propriétés et ses rapports, ce corps se rapproche de la fibrine du sang, il donne une cendre qui ne contient aucun alcali soluble; tandis que tous les liquides contenant de l'albumine en dissolution, comme le sérum du sang, après l'incinération donnent une cendre riche en carbonate alcalin. Et si la présence de l'alcali cause dans un cas la solubilité, et dans l'autre l'insolubilité, cela expliquerait la différence d'état de l'albumine du sérum et de la fibrine du sang. Pour cette raison, et pour mettre un terme à la confusion sans borne qui règne dans la description des propriétés de corps si rapprochés, j'ai choisi le nom de fibrine végétale, quoiqu'il ne soit pas bien propre pour désigner une modification insoluble.

La fibrine, l'albumine, le caséum végétal sont solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, et à chaud ils donnent naissance à la même couleur lilas ou bleu-violet; comme les substances animales correspondantes ils donnent par l'incinération naissance au même produit sulfuré avec la même odeur empyreumatique des substances azotées.

Abandonnés à l'humidité, ils entrent en putréfaction; les produits de la décomposition du gluten et de la fibrine sont assez connus, ils diffèrent des produits de la décomposition du fromage en ce que la putréfaction commence, comme pour la viande, par un dégagement de gaz. Cela ne se présente pas pour le fromage, mais les produits fixes sont identiques, ils ont l'odeur et le goût du fromage dépourvu de beurre, et l'on peut retirer de ces substances autant d'aposépidine cristallisée en écailles brillantes comme des perles, ou, comme L. Gmelin appelle ce corps, de l'oxyde caséique, que du fromage lui-même.

Le caséum végétal possède à un haut degré la faculté de

provoquer la fermentation du sucre lorsque, abandonné à lui-même, il commence à décomposer. Le caséum complétement pourri ne diffère en rien du fromage ordinaire, et l'albumine dégage, comme le blanc d'œuf en pourrissant, une grande quantité de gaz sulfhydrique; il est probable que le suc des raisins, ainsi que d'autres sucs végétaux qui en s'évaporant fournissent peu d'albumine, contiennent du caséum en dissolution. Il est surtout soluble dans l'acide tartrique, et la présence de cet acide explique pourquoi la décomposition du sucre a lieu en alcool et en acide carbonique plutôt qu'en acide lactique et en mucilage, comme cela arrive pour le fromage ordinaire et pour le lactate de caséum fraîchement préparé.

La faculté de faire fermenter une solution de sucre n'appartient pas à un seul corps, c'est pour cela que le caséum ne peut être considéré comme partie intégrante de la lie; mais, comme on le remarque, le jus de raisin ne se coagule pas par l'ébullition, et sa propriété, même après avoir bouilli, de fermenter de nouveau quand on l'expose à l'air prouve que le corps qui y est en dissolution n'est pas de l'albumine, qui perd ses propriétés même lorsqu'elle est chauffée dans des dissolutions si faibles, qu'on ne saurait l'en retirer à l'état coagulé.

Les recherches sur les propriétés de tous ces corps doivent, comme on le comprend, être de nouveau entreprises. Ce n'est pas le but de cet opuscule, j'ai seulement voulu faire remarquer aux physiologistes et aux médecins la similitude des principes alimentaires azotés avec les principales parties des animaux; cela établi, il ne peut plus y avoir de doute sur l'égalité des moyens de nutrition dans les deux classes.

Un carnivore se dévore lui-même sous le point de vue chimique, parce que sa nourriture est identique avec les parties constituantes de son corps; un herbivore se mange lui-même, parce que ses aliments sont identiques avec sa chair ou son sang.

Le sang, la chair, tout ce qui pénètre dans l'estomac, prend la même forme que l'albumine, la fibrine, le caséum végétal dans celui de l'herbivore. Dans ce sens, on peut soutenir que les plantes engendrent le sang des animaux, quand même cette expression chimique, à cause de sa forme, ne peut être employée par les physiologistes.

C'est certainement une découverte curieuse que ces matières azotées végétales, soient identiques avec celles des animaux même sous le rapport des éléments inorganiques, la magnésie, l'acide phosphorique, la chaux, le fer, les alcalis, le soufre les accompagnent toujours; après l'incinération elles laissent une cendre qui a les mêmes propriétés que celle des matières animales.

L'animal se distingue de la plante par le mouvement volontaire, la sensation, en un mot par les sens: toutes ces actions appartiennent à des appareils qui manquent dans le règne végétal; la même force donne l'embryon à la feuille, à la racine les mêmes propriétés remarquables; le règne végétal est aussi vivant que toute partie du corps animal: cette force de reproduction, cette augmentation de masse, ce remplacement des matières consommées, s'exécutent de la même manière dans les deux règnes. C'est la vie végétative; elle se manifeste sans conscience.

La vie animale, cette force vitale portée à un si haut degré, n'engendre, considérée chimiquement, que les nerfs et la substance cérébrale qui manquent à la plante. Quoique l'animal reçoive de la plante tous les éléments de son corps; quoique, d'après son organisation, il ne puisse retirer les principes qui forment son corps des matières inorganiques, comme le fait la plante qui les prend de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, cette considération ne peut s'appliquer à des substances d'une haute organisation, aux parties si compliquées de son cerveau, de sa moelle épinière, de ses nerfs. Il doit y avoir dans l'animal des appareils particuliers qui créent ou préparent les matières qui sont le siége des sensations, de la volonté, du mouvement, et celles-ci doivent

recevoir leur impulsion de cette activité. La physiologie ne donne rien de certain sur ces appareils; la rate, les glandes nombreuses, doivent être de quelque utilité dans le corps, et leur action sur la vie est complétement inconnue, elles sont indispensables, car sans cela elles n'existeraient pas.

L'augmentation de la masse végétale tient à une absorption continuelle de carbone et de deux autres éléments, elle s'opère par un dégagement d'oxygène, par une séparation de l'oxygène des éléments qui lui servent de nourriture.

L'augmentation de masse des organes des herbivores doit être dépendante d'une pareille séparation d'oxygène (1).

Mais nous savons que la vie animale est caractérisée par une absorption constante d'oxygène, quoique cet oxygène ne reste pas dans le corps; les considérations plus simples prouvent qu'avec l'oxygène (pris comme gaz dans l'air et rejeté comme acide carbonique), il doit s'en séparer dans certaines circonstances une autre portion sous la forme d'acide carbonique, elle provient des aliments.

Cet oxygène est fourni par les aliments non azotés lorsqu'ils se convertissent en tissus adipeux. La fécule, le sucre, la gomme, ne peuvent être employés pour former le sang ou les muscles, parce que les aliments azotés contiennent tous les éléments du sang. Les membranes, la substance des cellules, la peau, la corne, les poils, les ongles contiennent pour la même quantité de carbone, plus d'azote que l'albumine et la fibrine; il doit se séparer de

---

(1) En résumé, M. Liebig admet, comme MM. Boussingault et Dumas: 1° que les matières azotées des tissus ou liquides animaux préexistent dans les plantes; 2° que ces matières, fibrine, albumine, caséum, ont la même composition.

Mais M. Liebig pense que les herbivores *font* de la graisse avec du sucre ou de l'amidon, tandis que MM. Dumas et Boussingault établissent comme règle générale que les animaux quels qu'ils soient *ne font* ni graisse ni aucune matière organique alimentaire, et qu'ils empruntent tous leurs aliments, qu'ils soient sucrés, amylacés, gras ou azotés, au règne végétal.

Si l'assertion de M. Liebig était fondée, la formule générale énoncée par MM. Dumas et Boussingault comme résumant la STATIQUE CHIMIQUE des deux règnes serait fausse.

Mais, la commission de la gélatine a mis hors de doute que les animaux qui mangent de la graisse sont les seuls où l'on voie la graisse s'accumuler dans les tissus. (R.)

ces dernières substances une certaine quantité de carbone, si l'on admet qu'ils sont créés par les parties constituantes du sang, et aussi les aliments non azotés ne peuvent être employés à leur formation.

Nous trouvons que la viande des animaux herbivores, et principalement celle des animaux domestiques qui consomment beaucoup plus de matières non azotées, sont riches en graisse, et que la quantité de graisse peut être augmentée par une plus grande abondance de semblables aliments. La viande des carnivores est sans graisse, leur organisme à l'état normal n'en produit point ; ils ne mangent en fait d'aliments non azotés que la graisse des animaux qu'ils dévorent.

Il est évident que la fécule, le sucre et la gomme sont incapables de remplacer dans l'animal les parties consommées par la vie, de former les muscles, les nerfs, la substance cérébrale; car ils ne contiennent que du carbone et les éléments de l'eau. Ils n'ont ni azote, ni phosphore, ni soufre, ni chaux, ni fer. Des enfants nourris principalement avec des matières semblables se couvrent de tissus graisseux, mais leur corps ne développe ni force, ni muscles, ni os. Il est reconnu que des enfants qui, dans leur nourriture, ne reçoivent pas assez de chaux pour la formation de leurs os, mangent celle des murs avec autant d'appétit que leur repas.

Si nous comparons la composition du tissu adipeux avec celle de la gomme, du sucre, de la fécule, il en découle qu'ils contiennent la même quantité de carbone et d'hydrogène. La seule différence, c'est que ces trois dernières substances contiennent plus d'oxygène que la graisse. D'après M. Chevreul, dont les analyses sur les corps gras sont les plus exactes et les plus dignes de confiance, ils contiennent

Sur 100 parties	la graisse de cochon	de mouton	d'homme
Carbone	79,098	78,996	79,000
Hydrogène	11,146	11,700	11,416
Oxygène	9,765	9,304	9,584

La fécule, le sucre, la gomme contiennent :

	fécule.	sucre de raisin et de lait.	gomme.
Carbone	44,91	44,45	42,58
Hydrogène	6,11	6,61	6,37
Oxygène	48,98	52,64	51,05

Dans la fécule le carbone est à l'hydrogène comme 44,91 : 6,11, ou comme 79 : 11, sensiblement comme dans la graisse de cochon.

Le sucre de raisin, de lait, de canne et la gomme diffèrent de la fécule par une quantité d'oxygène et d'hydrogène dans le rapport pour former l'eau. Si la formule de la fécule est $C^{12}H^{20}O^{10}$, la différence sera indiquée par cette autre formule $C^{12}H^{20}O^{10}+$ 2 atomes d'eau pour le sucre de raisin et de lait, et par $C^{12}H^{20}O^{10}+$ 1 atome d'eau pour le sucre de canne et la gomme.

Par une simple perte d'oxygène ou d'eau, les aliments non azotés se transforment en tissus adipeux, la seule substance libre d'azote que contienne le corps.

Il est maintenant probable, peut-on se demander, que certaines classes d'animaux prennent des aliments non azotés seulement dans le but d'engendrer de la graisse. Les herbivores à l'état sauvage sont sans graisse, mais plus riches en chair musculaire que les carnivores; ils ne s'engraissent que pour la période de la procréation ou de l'hivernement, où ils ne prennent que peu ou point de nourriture. Cette graisse doit servir à un but déterminé.

Dans quelque période de la vie que l'animal se trouve, il est exposé à une destruction continuelle par l'action extérieure de l'air; à chaque expiration, il rejette une partie de son corps; dans chaque instant de sa vie, il produit de l'acide carbonique, dont le carbone doit lui être rendu par les aliments.

Si nous considérons un animal dans un état où il ne prend pas de nourriture, dans l'état de maladie, ce que le corps perd ne peut pas lui être rendu; nous voyons que la graisse disparaît par la peau et les poumons sous la forme d'acide carbonique et d'eau; nous n'en trouvons plus aucune trace dans l'urine ni dans les excréments. La graisse sert à

amortir la trop vive action de l'air; elle protége les organes. Après qu'elle a disparu l'action de l'air se fait toujours sentir; les parties solubles du corps donnent leur carbone et servent ainsi à résister. Enfin, la résistance est anéantie, la mort s'ensuit. La décomposition commence, les parties du corps se combinent avec l'oxygène de l'air. Dans la plus grande partie des maladies chroniques la mort est causée par l'action de l'atmosphère et le manque de résistance contre son action, car dans ces cas c'est le carbone des organes, des nerfs, de la substance cérébrale qui est brûlé, tandis qu'à l'état normal le carbone est fourni par d'autres matières. Dans un prochain cahier, je tâcherai de démontrer que le carbone des aliments non azotés, de la fécule, du sucre, etc., est dépensé par la respiration et par la création de la chaleur animale, et qu'il existe une relation intime entre elle et le carbone des aliments.

Recherches thermochimiques;

PAR M. HESS.

(Suite du Mémoire imprimé dans les *Annales*, 2e série, tome LXXV, p. 80.)

47. Pour la chaux hydratée :

Chaux anhydre........................	34,04
Eau employée pour éteindre la chaux.....	114
Pour l'acide........................	112,5
	260,54

On a, après le mélange, un liquide dont la densité est 1,165.

Chaleur spécifique du liquide, 0,719.

Cela équivaut à...	$\dot{C}a\dot{H}$..18,8.0,2	=	3,76
Dissolution	241,7.0,719	=	173,78
	260,5		
Pour l'appareil, l'eau, le verre........			7823
			8000,54

Augmentation de température, 1°,7.

Ces chiffres donnent........................	435,2
Cette expérience répétée donna.........	437,6

48. Par voie de mélanges :

Chaux anhydre........................		34,04
Chaux employée à faire le lait de chaux...		609
Acide employé........................		112
		755,02
Après le mélange $\dot{C}a\dot{\dot{H}}$	18,8.0,2 =	3,76
Dissolution saline....	736,6.0,86 =	633,47
	755,4	
Le vase en verre......................		55
		692,23

Augmentation de température, 19°,7.

Ces chiffres donnent.................. 436,3

Cette expérience ayant été répétée avec un nouvel acide que je venais de ramener à la densité de 1,125, donna, pour l'augmentation de température, 20°,3, d'où l'on tire pour résultat.............................. 449,6.

Nous avons pour la chaleur dégagée par l'atome d'acide muriatique saturé de chaux hydratée :

	435,2
	437,6
	438,3
	449,6
Moyenne.....	439,7

49. Après avoir obtenu le premier chiffre 435,2, je voulus vérifier l'expérience par un autre moyen. Je mêlai l'acide directement avec la chaux non éteinte. Ayant employé les quantités de substances indiquées au § 47, j'obtins 747,5, nombre beaucoup trop fort; car 135,2 + 167,2 (§ 39) = 602,4. Supposant que je pouvais m'être trompé au § 47, je repris l'expérience, et, ayant obtenu à peu près le même chiffre, je vérifiai ce résultat par la méthode des mélanges. Je crus alors que la chaleur dégagée par la chaux qui se combine avec l'eau (§ 39) était mal déterminée, et je repris l'exprérience. Les résultats se trouvent indiqués au § 51. C'est encore pour rectifier mes idées que je voulus connaître la quantité de chaleur dégagée par la combinaison

du chlorure calcique anhydre avec l'eau. Le résultat se trouve indiqué § 52,

50. Il est difficile de mesurer avec précision la quantité de chaleur qui se dégage pendant la saturation d'un acide par la chaux anhydre. Dans la première expérience, qui m'avait donné un chiffre trop fort, j'avais employé un excès de chaux ; il fallut donc reprendre l'expérience. En n'employant que la quantité de chaux strictement nécessaire, on n'obtient pas une saturation parfaite ; la chaux anhydre, traitée par un acide, devient dure et résiste fortement. Un petit excès de chaux donne le même résultat : le liquide reste encore acide, quand même la chaux est employée à l'état pulvérulent. Si l'on traite par l'eau cette chaux durcie, elle donne de suite une réaction alcaline.

Je trouvai que 22,5 parties de la chaux dont je me servais suffisaient pour saturer 112,5 d'acide muriatique. Je fis l'expérience qui suit :

Chaux	23		
Acide	112,5		
	135	. 0,61 =	82,35
Verre			9
Appareil plein d'eau			7799,5
			7890,85

Augmentation de température, 2°,3.

Ce qui donne pour l'atome . . . . 580,7.

N. B. Le liquide se trouvait encore acide.

51.

Chaux anhydre	25		
Acide	112,5		
	137,5	. 0,61 =	83,8
Verre			9
Appareil et eau			7799,5
			7892,3

Augmentation de température, 2°,4

Ce qui donne pour l'atome . . . . 606,1.

Le liquide était encore faiblement acide.

52. J'espérais qu'en ajoutant en même temps de l'eau, qui devait étendre l'acide et durcir moins la chaux, j'ob-

tiendrais un chiffre qui approcherait plus de la vérité.

Chaux......	25	
Eau........	150	
Acide.......	112,5	
	287,5.0,77.....	221,4
	Verre et appareil....	7808,5
		8029,9

Augmentation de température, 2°,4.

Ce qui donne.............................. 612

Nous avons donc................	580,7
	606,1
	612,0
Moyenne.....	592,9
Mais (§ 48) 439,7 + 163,03 =	602,75

53. Substances employées. Mélange résultant.

Chaux...	51	$\dot{Ca}\dot{H}$ = 67.0,2 =	13,4
Eau.....	200	Eau... 184	184
	251	251	
Appareil et eau...		....	7799,7
			7997,1

Augmentation de température, 1°,45.

Ces chiffres donnent.................. 161,4

54. Substances employées. Mélange résultant.

Chaux anhydre...	102	$\dot{Ca}\dot{H}$ = 134.0,2 =	26,8
Eau............	300	268	268
Pour balles de plomb................			5,4
Appareil et eau......................			7799,7
			8099,9

Augmentation de température, 2°,85.

Ce qui donne............................ 160,5.

N. B. Le mélange obtenu étant trop pâteux, il ne pouvait pas être remué suffisamment pour abandonner toute sa chaleur au calorimètre, ce qui devait nécessairement rendre le chiffre obtenu trop faible; l'appareil étant démonté, le thermomètre indiqua une température plus élevée pour le lait de chaux que pour l'eau du calorimètre.

La chaux en se combinant à l'eau dégage donc

(§ 39) 167,2; (§ 53) 161,4; (§ 34) 160,5. Moyenne 163,03

55. Pour connaître la quantité de chaleur qui se dégage par la combinaison de Ca Gl avec 6 Ḣ, je mêlais

Chlorure calcique fondu. 74,3
Eau............... 300

374,3.0,719= 269

Appareil, eau et verre............ 7818

8087

La densité de la dissolution était. 1,16.

L'augmentation de température. 1°,5.

Ces chiffres donnent.................... 227,3

56. Cette expérience fut reprise dans un autre calorimètre; en voici les données :

Chlorure calcique anhydre. 74,3
Eau.................. 300

374,3. 0,719=269

L'appareil en cuivre équivalait à......	216,09 d'eau.
Verre..............................	21,11
Une pièce en bois de sapin 123,39.065=	80,20
Eau du calorimètre................	3925,00
Total de la masse........	4511,40

Densité du liquide retiré de l'appareil, 1,165 à l'aréomètre;

Température de l'air ambiant, 17°,6 ;

Température de la masse avant le mélange, 15°;

Température de la masse après le mélange, 17°,9 ;

Augmentation de température, 2°,9.

Ces chiffres donnent..................... 245,5

Je tâchai de constater ces chiffres par la méthode des mélanges (c'est-à-dire sans calorimètre); mais le chiffre obtenu se trouve beaucoup trop faible (301), ce qui provenait de ce que le chlorure anhydre ne se dissout pas assez rapidement dans l'eau, ce qui occasionne une perte de chaleur trop considérable.

La moyenne des deux expériences précédentes est................................ 236,4

57. Le chiffre 236,4 ne tient pas compte de toute la chaleur, car $Ca\overline{Cl}$, en se combinant avec 6 $\dot{H}$, dégage de la chaleur, mais $CaCl + \dot{H}^6$ en absorbe par le fait de sa dissolution. Pour avoir une idée au moins approchée de cette quantité, je fis une expérience.

Verre............ 40.75 équivalent à 7,74 d'eau
Eau...... 250
$Ca\overline{Cl} + \dot{H}^6$. 197,87

447,87 .0,3908 = 175,0

182,74

Le tout se trouvait à la température de 24°,0 avant le mélange.

Après la dissolution..... 11°,5
Différence... 13°,3

Ce qui donne pour l'atome de chlorure calcique une diminution de.............................. 33,65.

Expériences avec l'acide nitrique.

58. Les expériences avec l'acide nitrique furent conduites absolument de la même manière. L'acide employé était au commencement d'une densité de 1,325.

Par mélange :

Eau.................	500	volumes, cent. c.
Potasse en dissolution..	300	»
Acide nitrique.......	100	»
	900	volumes.

Densité du liquide résultant 1,14;
Capacité pour la chaleur 0,777;
Toute la masse $900 \times 1,14 \times 0,777 = 797,2$
55

852,2

Augmentation de température, 22°,4

Ce qui donne................... 419,5.

59. Eau.................. 700 volumes. Cent. cent.
Potasse en dissolution. 150 »
Acide............... 50 »

900

Densité 1,075; capacité pour la chaleur 0,797.

Toute la masse......... 771,09
Verre................. 55

826,09

Augmentation de température.... 11°

Ces chiffres donnent...................... 399,4.

Moyenne des deux expériences.. 409,45.

60. Avec la soude :

Eau.................. 500 volumes. Cent. cent.
Soude en dissolution... 200 »
Acide................ 100 à 1,325

800 densité 1,12.

Capacité pour la chaleur...... 0,86.

Toute la masse..... 770,56 + 55 = 825,5.

Augmentation de température....... 21°.

Les chiffres donnent pour l'atome..... 410,9.

61. Eau................. 700 volumes.
Soude en dissolution... 200 »
Acide nitrique....... 100 à 1,325

1000 densité 1,1.

Capacité pour la chaleur...... 0,928

Augmentation de température. 16°,9

Ces chiffres donnent............. 409,2.

La moyenne des deux expériences..... 410,05.

Expériences avec l'ammoniaque.

62. Ces expériences furent faites dans le calorimètre.

Acide nitrique...... 133
Ammoniaque....... 184

321. 0,726 = 233,04

Verre............. 27
Appareil plein d'eau......... 7799,7

8059,74

Augmentation de température....2°,25.
Ce qui donne le chiffre........ 398,5.

La masse du calorimètre étant trop forte, je fis une masse plus petite, pour obtenir des variations de température plus grandes. J'avais négligé en outre de noter dans mon journal la température de l'air ambiant, de manière qu'après six mois je ne me trouvais plus en état d'apprécier le degré de confiance que méritait le chiffre indiqué.

63. L'acide employé avait une densité de 1,3216

Acide.......... 132 p.
Ammoniaque.... 188

320

Capacité pour la chaleur 0,726.320 = 232,3

Verre.............. 40
Appareil............ 220
Eau................ 4100

Température de l'air ambiant........ 17°,5
Température initiale de l'appareil..... 12°
Température finale................. 16°
Augmentation..................... 4°

En calculant sur ces données, on arrive au chiffre 437,4,

qui est nécessairement trop fort, 1° parce que tout l'appareil est resté au-dessous de la température de l'air ambiant ; 2° parce que l'intérieur de l'appareil ne pouvant être refroidi à la même température que la masse du calorimètre, y introduisait une quantité de chaleur dont il fallait tenir compte. On peut donc admettre avec beaucoup de vraisemblance, que l'appareil à introduire dans le calorimètre n'ait pas changé de température pendant l'expérience, et que l'augmentation de température ne porte que sur le reste du calorimètre et de l'eau. On arrive alors au nombre 407,8.

64. Cette expérience, répétée avec la même quantité de matière, on eut soin, après avoir introduit l'appareil intérieur dans le calorimètre, d'attendre qu'il y ait uniformité apparente de température.

La température de l'air ambiant était de......	18°
La température au commencement de l'expér..	15,5
La température à la fin 19°,2. Différence.....	3,7
Ces chiffres donnent..........................	404,5
Cette expérience répétée donna le nombre....	400,8

N. B. Il me semble que la volatilité de l'ammoniaque, qui fait qu'elle commence à se combiner avec l'acide, avant même que les deux liquides soient mélangés, doit occasionner une perte de chaleur.

La moyenne de ces trois expériences donne... 404,3

Expériences avec la chaux.

65.	Chaux anhydre.................	34
	Eau employée à l'éteindre........	150
	Acide nitrique.................	133
		317

Après l'expérience.

$Ca\dot{H} = 2,3.0,2 =$	0,46
Dissolution 314,7.0,67 =	210,84
Verre	27
Appareil plein d'eau.	7799
	8037,30

Augmentation de température, 2°,6.

Ces chiffres donnent. 469,3

L'expérience ayant été répétée sur les mêmes quantités, donne la même augmentation de température 2°,6.

Ayant des doutes sur la température du lait de chaux employé, l'expérience fut reprise avec le plus grand soin. Les quantités de substances employées étaient les mêmes. La capacité pour la chaleur du liquide résultant fut trouvée 0,678; l'augmentation de température de 2°,55. Ce qui conduit au nombre. 450,6

66. L'expérience fut encore reprise.

Chaux.	34
Eau.	200
Acide.	133

Après le mélange.

$\dot{Ca}\dot{H}$.	2,23.0,2 =	0,44
Dissolution	364,77.0,72 =	262,6
Verre		27
Appareil et eau.		7799,7
		8089,74

Augmentation de température 2°,45.

Ces chiffres donnent. 435,6

67. Nous avions donc

	459,3
	459,3
	450,6
	435,6
Moyenne	451,2

Comme il y avait assez longtemps que ces expériences avaient été faites, je voulus en vérifier encore une fois le résultat. Voici les données. La chaux, l'eau employée à l'éteindre, et l'acide comme au § 65. Nous avons donc, après l'expérience,

$\dot{Ca}\,\dot{\bar{H}}$ =	2,3.0,2	=	0,46
Dissolution...	314,7.0,67	=	210,84
Verre			40
Appareil plein d'eau......			4320,00
			4571,30

Température de l'air ambiant........	17°,1
Température avant l'expérience......	15°,1
Température après	19°,25
Augmentation	4°,15

Ce qui donne........................... 451,7

68. Pour résumer les expériences qui viennent d'être rapportées, nous en formerons le tableau suivant :

	$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	$\dot{\bar{H}}^{6}\overset{..}{\dddot{\bar{N}}}$	$\dot{\bar{H}}^{12}\,H\,\bar{Cl}$
$\dot{K}$aq	601	409	361
$\dot{Na}$ aq	605	410	368
$\bar{N}\,H^{3}$aq	598	404	368
$\dot{Ca}$ aq	642	451	436

Dans ce tableau sont inscrites les moyennes, sans avoir subi aucune correction; il paraît cependant évident qu'en

prenant les trois premiers nombres dans chacune des colonnes, ces nombres doivent être égaux, puisqu'ils ne diffèrent pas plus entre eux que ne le comportent les erreurs des différentes expériences.

Quant aux chiffres qui expriment la quantité de chaleur dégagée par la chaux, ils sont tous plus forts; mais il a été prouvé, § 38, pour le sulfate de chaux, que cela tenait à l'eau qui se combinait à ce sel; il en est de même des deux autres. Donc jusqu'à présent on peut admettre que toutes les bases qui ont été soumises à l'expérience, dégagent pour le même acide la même quantité de chaleur. Il en résulte que si le chiffre pris dans la colonne verticale est le même pour toutes les bases, en prenant les chiffres sur la même ligne horizontale, il existe un rapport constant entre les nombres fournis par différents acides avec la même base, et ce rapport *sera le même, quelle que soit la base dont on parte* (pourvu toutefois que le sel soit neutre et anhydre). Il suffirait donc de connaître la chaleur dégagée par un acide quelconque avec une base quelconque, pour déterminer les quantités de chaleur dégagées, soit par cette base avec tous les autres acides, soit par cet acide avec toutes les autres bases, selon que l'un ou l'autre de ces rapports ne sera pas encore connu. On pourrait, à la vérité, m'objecter que c'est trop généraliser la loi que de l'admettre pour toutes les bases, et qu'il pourrait bien arriver que le chiffre de la colonne verticale fût différent pour certains groupes de bases. On peut espérer que cette question sera bientôt résolue.

Thermoneutralité.

69. Pour le moment, un autre phénomène requiert toute notre attention. Si vous mettez deux dissolutions de sels neutres, prises à la même température, et qui en se décomposant produisent deux sels nouveaux, la température du mélange ne change pas; d'autres fois le changement de température est à peine perceptible, de façon que des

dissolutions neutres, mélangées ensemble, se trouvent *thermoneutres*.

L'explication en est toute donnée par le tableau que nous venons de voir ; par exemple :

Pour $\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}}$ la table indique...	451
Pour $K\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$................	601
Somme.......	1052

Vous avez après le mélange :

Pour $\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} + \bar{H}^{2}$........	642
Pour $\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}}$..............	409
Somme...	1051

Notez que je ne corrige aucun chiffre.

Si vous prenez			et		
	$Ca\bar{C}l$ aq	436		$\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$ aq	642
	$\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	601		KCl	361
		1037			1003

dans ce cas il y a une différence, mais dont la cause est évidente, puisqu'il y avait plus d'eau combinée avant l'expérience qu'après, la thermoneutralité n'étant parfaite que toutes les conditions étant égales, comme, par exemple, quand deux sels anhydres en produisent deux autres qui le sont aussi ; ou bien si, dans les deux cas, il y a la même quantité d'eau combinée.

70. Mais nous avons supposé plus haut, sur les chiffres du tableau, que toutes les bases dégagent avec un même acide la même quantité de chaleur, et nous ne pouvons admettre pourtant que leurs affinités soient égales, puisque l'évidence du fait prouve le contraire ; on pourrait donc supposer que la chaleur dégagée ne fût pas la mesure de l'affinité :

or c'est certainement la question qu'il importe le plus d'envisager sous son vrai jour. Pour cela il faut observer que les chiffres inscrits dans le tableau n'expriment pas réellement la chaleur dégagée par la combinaison d'un des acides avec une des bases, mais bien la différence entre les quantités de chaleur que dégage l'eau et celles que dégage l'acide. Le tableau prouve que cette différence est une quantité constante pour chaque acide. Il reste donc à savoir si la quantité de chaleur dégagée par l'eau qui se combine avec différentes bases est la même ou non.

71. On peut se demander d'abord, en partant de la loi de thermoneutralité, quelle influence exercerait sur elle l'une ou l'autre des deux hypothèses, celle de l'égalité, ou celle de la non-égalité de chaleur dégagée. Il est évident d'abord que la thermoneutralité ne serait nullement affectée, si la chaleur dégagée était la même pour toutes les bases, car cela reviendrait à ajouter une quantité égale à tous les nombres du tableau. Mais elle ne le serait pas plus si les quantités étaient différentes ; car si, dans l'exemple cité plus haut, vous ajoutez des quantités différentes à la potasse et à la chaux, par exemple, *a* et *b*, la somme de la chaleur dégagée se trouvera augmentée dans les deux cas de la quantité $a + b$. On aura évidemment :

Avant la décomposition.		Après la décomposition.	
$a + \dot{K}\dddot{S}$	$= 601 + a$	$a + \dot{K}\ddot{M}$	$= 410 + a$
$b + \dot{Ca}\ddot{\ddot{N}}aq$	$= 451 + b$	$b + \dot{Ca}\dddot{S}aq$	$= 642 + b$
	$1052 + a + b$		$1052 + a + b$

Il est donc certain que la thermoneutralité des dissolutions ne serait point affectée d'une addition inégale de chaleur, et que par conséquent la thermoneutralité ne peut nous autoriser à aucune conclusion sur la quantité de chaleur dégagée par l'eau. Il faut donc recourir à l'expérience directe.

72. Nous avons vu plus haut, § 54, que la quantité de chaleur dégagée par la chaux, passant à l'état d'hydrate, était 163, et j'ai cité, § 20, que la potasse se combinait à l'eau en plusieurs proportions. — Ne pouvant pour le moment me procurer de potasse anhydre, je fis fondre de l'hydrate. A une chaleur presque rouge, le dégagement d'eau cesse complétement, et la potasse offrait l'aspect d'un liquide tout-à-fait transparent; coulée alors sur une plaque de métal, elle fut ensuite renfermée dans un verre bien sec. — On admet généralement que la potasse ainsi traitée est $\dot{K}\dot{H}$. Deux essais préalables, exécutés par la méthode des mélanges, me donnèrent au minimum 303, au maximum 344.

Je crois que le chiffre réel se trouvera entre ces deux extrêmes. Il suffit pour le moment de savoir que la potasse $\dot{K}\dot{H}$ dégage avec l'eau beaucoup plus de chaleur que la chaux anhydre, à bien plus forte raison la potasse anhydre. Il paraît donc évident que *la base la plus puissante est aussi celle qui dégage le plus de chaleur en se combinant.*

Constitution des sulfates.

73. Nous avons examiné jusqu'à présent ce qui se passait dans la formation des sels neutres. L'étude des sels acides ne présente pas moins d'intérêt, surtout depuis les belles recherches de M. Graham. Nous connaissons deux sulfates acides de potasse, $\dot{K}\dddot{S}^2$ et $\dot{K}\dddot{S}^2\dot{H}$. La première question qui se présente est de savoir dans quels rapports ces deux sels se trouvent l'un envers l'autre. — Tout le monde est d'accord pour le premier; on l'assimile au chromate acide de potasse $\dot{K}\dddot{Cr}^2$; M. Graham va même plus loin, il croit que les combinaisons de chlorure avec l'acide anhydre découvertes par M. H. Rose appartiennent à la même classe, comme, par exemple, $K\text{Cl}+\dddot{S}$.

Quant à la composition du second de ces sels, les opinions

sont partagées. M. Berzélius l'envisage comme un sel double, sulfate de potasse et d'eau $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$. M. Graham attribue une tout autre constitution à ce sel. Cet habile penseur a découvert que dans les sels, surtout dans les sulfates, toute l'eau que contient le sel n'est pas retenue à beaucoup près avec la même force ; par exemple, dans le sel $\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}+6\dot{H}$, une température de 100° suffit pour chasser les 6 atomes, tandis que le dernier n'est dégagé qu'à une température de 237°,7. Mais ajoutez du sulfate de potasse, il se forme alors $\dot{Zn}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+6\dot{H}$, et toute l'eau part à 121°,1. De là M. Graham conclut que le sulfate potassique a remplacé justement l'atome d'eau qui était combiné avec le plus de force, et le nomme, pour mieux le désigner, *eau saline*. Nous savons en outre que les acides libres retiennent pour la plupart le dernier atome d'eau avec beaucoup de force et ne le cèdent qu'à une base. De là le nom d'*eau basique*, pour désigner le premier atome. — Selon M. Graham, le bihydrate d'acide sulfurique est composé de sulfate d'eau plus l'atome d'eau saline $\dot{H}\dddot{S}+\dot{H}$, et si vous remplacez l'eau saline par le sulfate de potasse, vous avez, selon lui, $\dot{H}\dddot{S}\,1\,\dot{K}\dddot{S}$, la composition du sulfate acide de potasse. (*Elements of Chemistry*, p. 328.) Cette formule est donc essentiellement différente de la première, et ne rend même pas exactement toute la différence qui existe entre les deux manières de voir.

74. Cette dernière manière de voir envisage donc $\dot{H}$ et $\dot{K}\dddot{S}$ comme équivalents, par rapport à la place qu'ils occupent dans quelques combinaisons. Si je demande aux analogies ordinaires de la chimie : mais ces deux substances peuvent-elles être équivalentes? elles me répondent que oui ; que le sulfate potassique, étant ajouté, persiste dans la combinaison, en vertu de sa fixité, et que c'est l'eau, la substance la plus volatile, qui cède la place. Mais, adressons

la même question à la thermochimie, elle vous répond positivement que *non*, que les deux substances ne sauraient être envisagées comme équivalentes dans cette combinaison. — Si $\dot{K}\dddot{S}$ ne faisait que remplacer le second atome d'eau dans l'acide sulfurique, en ajoutant $\dot{K}\dddot{S}$ à $\dot{H}\dddot{S}\,\dot{H}$, il n'y aurait point de chaleur dégagée; mais faites l'expérience, et vous trouvez un dégagement considérable, dont on n'a point tenu compte. Ici, toutefois, une objection toute naturelle se présente probablement à l'esprit du lecteur. C'est que l'acide sulfurique se combine à plus de deux atomes d'eau, et que le sulfate potassique, en déplaçant le second atome d'eau, celui-ci devient troisième atome d'eau, et dégage par cette raison une quantité de chaleur indiquée plus haut (§ 20). — Mais cette objection tombe d'elle-même; car si à $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$ vous ajoutez un atome d'eau, il n'y a pas de chaleur dégagée, au contraire. Il devient donc évident que, dans le sulfate acide hydraté, le sulfate neutre ne remplace pas le second atome d'eau, et que la formule $\dot{H}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$ ne doit plus être admise.

75. Mais la formule $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$ exprime-t-elle la constitution réelle de la substance? Je ne le crois pas non plus. — Quand on mêle $\dot{K}\dddot{S}$ et $\dot{H}\dddot{S}$, il y a dégagement de chaleur, mais il est difficile de le mesurer directement, car le mélange se solidifie, il ne devient pas homogène, et la communication de la chaleur est trop lente. Mais on parvient à déterminer cette quantité par voie indirecte, en partant du principe de la constance des sommes de chaleur dégagée. — On introduit dans l'appareil intérieur du calorimètre du $\dot{K}\,\dddot{S}^2$ en poudre; on y place aussi un vase contenant de l'ammoniaque liquide. On opère le mélange et l'on détermine le développement de chaleur, comme cela a été fait dans toutes les expériences précédentes. Après l'expérience il vous reste dans le calorimètre du sulfate neutre,

qui reste en poudre, en vertu de son peu de solubilité, et le liquide contient un mélange de sulfate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre.

Voici les données d'une expérience :

Sulfate acide......	77
Ammoniaque......	94
Appareil..........	232
Eau..............	4100

Après l'expérience, sulfate neutre insoluble	51.0,169 = 8,619
	60
Liqueur ammoniacale, 120.0, (approximativement)...........	222
	4100
Toute la masse.....	4390

Augmentation de température = 2°,3.

Ces chiffres donnent........................ 406.

Ce résultat est facile à interpréter : la quantité de chaleur par $\dot{\overline{H}}\,\dddot{S}$ saturant un alcali est 601 ; la même quantité d'acide, mais complétement saturé (étendu) d'eau, ne dégage que 407 en saturant un alcali. Dans le cas présent, la chaleur dégagée coïncide tout-à-fait avec ce nombre ; d'où il résulte que $\dot{K}\,\dddot{S}$, en se combinant à $\dddot{S}$, en dégage autant de chaleur qu'il est possible d'en dégager par l'eau, donc bien plus que ne peut en dégager le second atome à lui seul. Ainsi donc toute la chaleur dégagée dans la formation du composé $\dot{K}\,\dddot{S}^2$ se compose des quantités suivantes :

$\dot{K}$ dégage en se combinant à l'eau....	x
$\dddot{S}$ » » » »	510
$\dot{K}$ et $\dddot{S}$, tous deux étendus d'eau, en se combinant.........................	407
	x + 917
$\dot{K}\,\dddot{S}$ en se combinant à $\dddot{S}$..........	510

Si nous plaçons les chiffres qui indiquent les quantités de chaleur dégagées entre les substances qui la dégagent, nous aurons $\dot{K}x + 917 \ddot{\dot{S}}\ 510\ \ddot{\dot{S}}$.

76. Pour savoir positivement la place à assigner à l'eau dans le sel acide, il faudrait connaître la quantité de chaleur qu'elle dégage; mais elle est très-difficile à déterminer, parce qu'elle est faible: nommons-la y pour le moment; y étant très-faible, la combinaison sera $\dot{K}x + 917 \ddot{\dot{S}}\ 510\ \ddot{\dot{S}} y \dot{H}$. Le sel anhydre est donc $\dot{K}\ \ddot{\dot{S}}^2$, et le sel hydraté $\dot{K}\ \ddot{\dot{S}}^2 + \dot{H}$, et nous voyons ainsi disparaître ce qu'il y avait de contradictoire à envisager ces deux substances comme appartenant à deux classes distinctes. Elles sont différentes, comme un sel anhydre et un sel hydraté, mais non comme deux sels constitués de manières différentes.

77. On voit, par ce qui précède, que la connaissance des quantités de chaleur dégagées devient un élément indispensable pour l'idée que nous avons à nous faire de la constitution de telle ou telle substance. On se demande quel est le rapport qui existe entre les quantités $x + 917$ et $510 + y$. On entrevoit la nécessité urgente d'une bonne modification, qui puisse rendre à la science le même service que lui ont rendu les formules introduites par M. Berzélius.

Nouveau procédé de détermination de l'azote dans les matières organiques;

PAR MM. F. WARRENTRAPP ET H. WILL.

(*Annalen der Pharmacie*, t. XXXIX, page 3.)

Les auteurs commencent par passer en revue les diverses méthodes employées jusqu'à ce jour pour doser l'azote contenu dans une matière organique, et qui offrent toutes cette circonstance commune, que l'azote est dosé au volume et non au poids. Ces méthodes offrant, suivant eux,

des difficultés et des causes d'incertitude, ils ont cherché un procédé qui permît de doser l'azote au poids. Ils rappellent que déjà, dans son travail sur l'oxamide, M. Dumas avait déterminé l'azote à l'état d'ammoniaque. Les expériences de M. H. Rose ne permettent pas de douter que l'ammoniaque, à l'état de chlorure ammoniacal de platine, ne puisse être évaluée très-exactement. Ayant eu, en outre, connaissance des expériences de M. Wöhler, qui a dosé l'azote de l'acide urique à l'état de chlorure de platine ammoniacal, ils ont pensé qu'en partant de ce principe ils pourraient arriver, pour le dosage de l'azote, à un procédé général et offrant dans la pratique une sûreté et une facilité remarquables; ils croient que le succès a répondu à leur attente et s'appuient sur le témoignage de M. Liebig.

M. Liebig déclare, en effet, qu'il a assisté à la série de recherches qui a amené, *peu à peu*, MM. Will et Warrentrapp à la méthode qui fait l'objet de ce Mémoire. Il est à regretter que ni les auteurs ni M. Liebig n'aient songé à citer le passage suivant d'une lettre de M. Berzélius, du 9 avril 1841, imprimée en Allemagne depuis longtemps quand le Mémoire de MM. Will et Warrentrapp a paru.

« Dans le travail de rédaction de mon rapport annuel et » à l'occasion de l'intéressant Mémoire de M. Dumas sur la » décomposition des matières organiques par l'hydrate de » potasse, j'ai songé que les corps azotés devraient dans ce » cas perdre la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque; » que ce gaz pourrait être recueilli dans l'acide hydrochlo- » rique tout comme l'acide carbonique dans la potasse, puis » transformé en chlorure de platine ammoniacal. Je pour- » suis avec Plantamour cette idée.

» Pour savoir ce qui résulterait de la formation d'un cya- » nure, nous avons commencé par les combinaisons du cya- » nogène lui-même; elles fournissent de l'ammoniaque aussi » facilement que le mélange de sel ammoniac et de chaux.

» Quel facile et précieux contrôle des déterminations

» d'azote, ne résulterait-il pas de là, si tout se passe en
» effet comme l'apparence l'indique jusqu'ici. Nous faisons
» l'expérience, tout comme s'il s'agissait d'une analyse or-
» ganique ordinaire. Nous dirigeons les vapeurs à travers
» une colonne rougie de chaux potassée, quand il s'agit de
» corps tels que l'anilyne ($C^{12}H^8 + Az^2H^6$). » (*Journal d'Erdmann*, tome XXIII, p. 231.)

Voici, maintenant, en quels termes MM. Varrentrapp et Will donnent la description de leur procédé :

Lorsqu'on fond une matière organique non azotée avec l'hydrate de potasse, l'eau de cet hydrate est décomposée, ainsi que Gay-Lussac l'a montré; son oxygène se fixe sur le carbone et l'hydrogène de la matière organique, tandis que son hydrogène se dégage. Les produits de cette oxydation énergique sont variables suivant la constitution de la matière organique et suivant la température à laquelle le mélange a été porté; il nous suffira de faire remarquer qu'il y a de l'*hydrogène mis à nu* lorsqu'il s'agit de matières non azotées. Si l'on traite de la même manière une matière azotée, l'hydrogène éliminé s'empare de la totalité de l'azote de la substance et forme de l'ammoniaque. Jusqu'à présent cette réaction n'avait été mise à profit que pour constater la présence ou l'absence de l'azote dans une substance.

Lorsqu'il s'agit de matières très-riches en azote, comme l'acide urique, la mélamine, le mellon, etc., tout l'azote n'est pas d'abord converti en ammoniaque : une partie se combine avec le carbone pour former du cyanogène; par suite il se forme du cyanure et du cyanate alcalins. En voyant la stabilité de ces produits, nous avons d'abord craint de ne pouvoir extraire de ces sortes de matières la totalité de l'azote à l'état d'ammoniaque; mais des expériences directes nous ont prouvé qu'à l'exception des matières qui contiennent l'azote à l'état d'acide azotique, toute matière azotée (les composés du cyanogène y compris) éprouve, sous l'in-

fluence d'un excès d'hydrate alcalin et d'une température élevée, une décomposition telle, que l'azote tout entier est expulsé à l'état d'ammoniaque.

Lorsqu'on fond du cyanure de potassium, du cyanate de potasse, du paracyanogène, avec un excès d'hydrate de potasse à la température rouge, ou bien lorsqu'on chauffe ces mêmes matières avec un mélange d'hydrate de potasse ou de soude et de chaux caustique non fusible à cette même température, on observe un dégagement considérable d'ammoniaque; le résidu ne contient pas la moindre trace de cyanogène ou de combinaison cyanurée. Pour que cette réaction réussisse, il faut employer assez d'hydrate alcalin pour que la totalité du carbone puisse être oxydée par l'oxygène de l'eau de l'hydrate. Le mélange doit redevenir blanc. Suivant la richesse de la matière en carbone et suivant la température, il se dégage dans la réaction, outre de l'ammoniaque, divers gaz tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant, l'hydrogène, séparés ou mélangés; dans quelques cas il se produit, en outre, des carbures d'hydrogène liquides, comme la benzine; du moins les gouttelettes huileuses formées en possèdent tout à fait l'odeur.

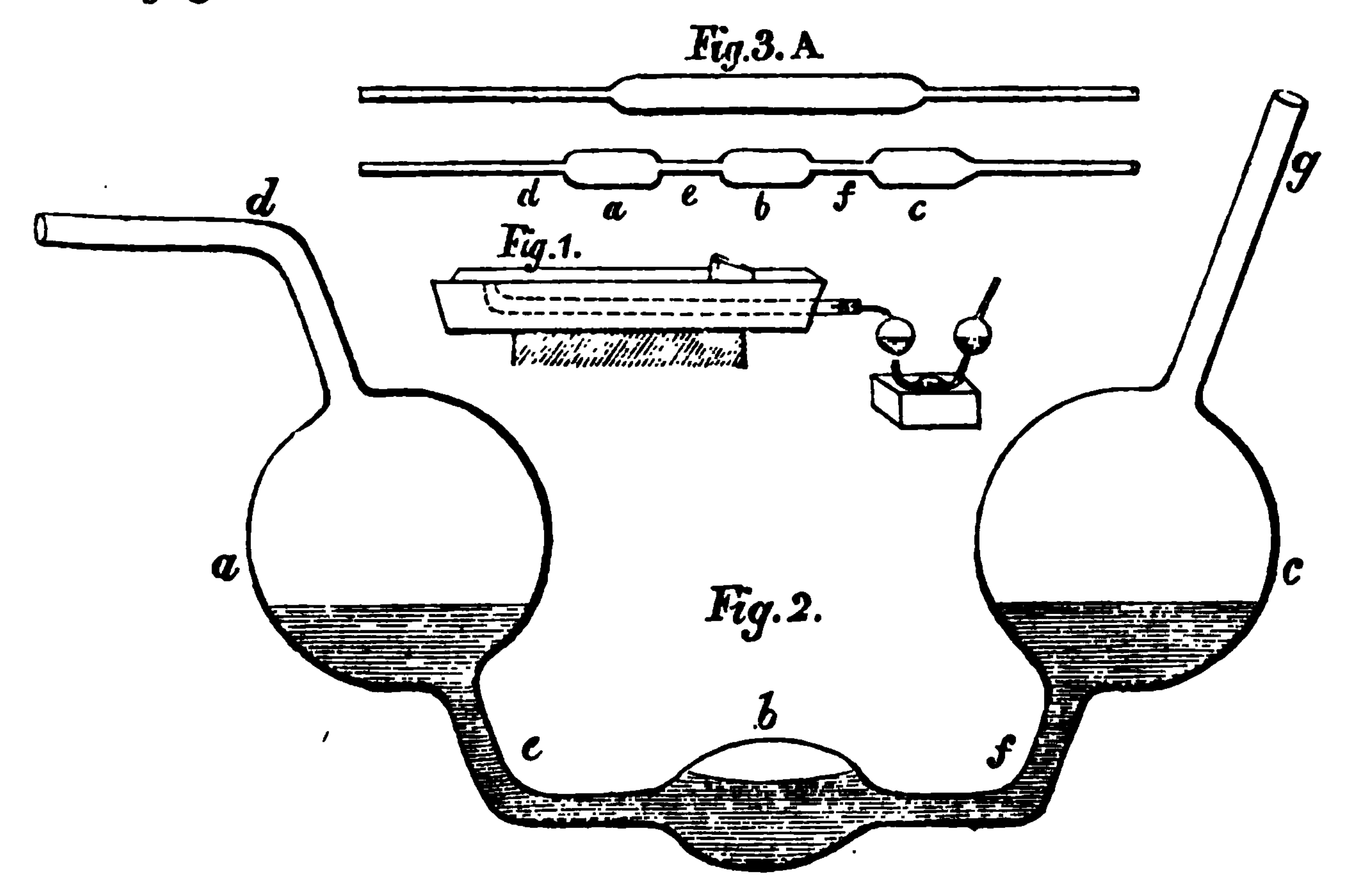
Parmi les matières les plus riches en azote, il faut compter la mélamine, le mellon, le cyanogène et ses combinaisons; mais dans ces composés, le rapport du carbone à l'azote est tel que la quantité d'hydrogène mise à nu, à raison de la combustion du carbone par l'oxygène de l'eau, est toujours suffisante pour s'emparer de la totalité de l'azote à l'état d'ammoniaque, ou l'hydrogène de la matière elle-même, joint à l'hydrogène de l'eau décomposée, forme une quantité suffisante pour éliminer tout l'azote.

Ainsi, lorsqu'on opère sur le mellon C^6Az^8, ou sur la mélamine $C^6 Az^{12}H^{12}$, si la quantité d'hydrate alcalin est suffisante, la décomposition s'effectue sans que la moindre trace de carbure d'hydrogène se produise. Tout le carbone est transformé en acide carbonique, qui demeure en com-

binaison avec l'alcali, et tout l'azote est éliminé à l'état d'ammoniaque.

Dans notre procédé nous recueillons l'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique, et ensuite nous transformons la combinaison en chlorure de platine ammoniacal.

Nous employons un appareil aussi simple que s'il s'agissait de déterminer le carbone ou l'hydrogène d'une matière organique d'après le procédé de M. Liebig. Cet appareil, *fig.* 1, consiste en un tube en verre dur, d'une lon-



gueur de 16 à 18 pouces. L'extrémité du tube est effilée à la lampe, et relevée obliquement. Ce tube ne diffère donc guère d'un tube à analyses ordinaire; seulement il est nécessaire qu'il soit un peu plus large. Nous les choisissons d'un diamètre supérieur de 3 lignes; au moyen d'un bouchon percé et serrant bien, mais qui n'a pas d'ailleurs besoin d'être desséché, on met l'orifice du tube en communication avec un tube à boules contenant de l'acide chlorhydrique. La forme de cet appareil diffère un peu de celle du tube à potasse de Liebig. Ce dernier conviendrait mieux sans doute pour faciliter l'absorption; mais sa construction ne permet pas de le laver d'une manière complète, ce qui est une nécessité dans chaque expérience. La forme

d'appareil à laquelle nous nous sommes arrêtés satisfait parfaitement à cette dernière condition, sans que pour cela l'absorption de l'ammoniaque puisse cesser d'être complète. L'acide chlorhydrique, absorbant bien plus vivement l'ammoniaque que la potasse n'absorbe l'acide carbonique, il en résulte que les contacts de l'ammoniaque avec la liqueur acide sont assez multipliés pour qu'il soit superflu d'avoir recours à un appareil plus rapproché, par sa forme, du tube à potasse de Liebig.

L'appareil à trois boules représenté, *fig.* 2, de demi-grandeur naturelle est construit de la manière suivante : On effile à la lampe, par les deux bouts, un tube de verre assez solide de 3 lignes de diamètre et de 4 pouces de long, de manière à conserver le plus d'épaisseur possible au verre, le diamètre intérieur de la partie effilée ayant à peu près 1 ligne, *fig.* 3. A la distance de 1 pouce de la naissance de chaque partie effilée, on chauffe fortement à la lampe et l'on effile deux parties *e f* de 1 $\frac{1}{2}$ pouce de long et de 1 ligne de diamètre. En *c* on souffle une boule de 1 pouce de diamètre ou un peu au-dessus ; en *b* on souffle un renflement d'une forme ellipsoïdale, le petit axe n'ayant pas plus de 5 lignes ; on soude alors en *a* un tube de 1 ligne de diamètre, et on souffle une boule *a* du même diamètre que la boule *c* ; puis on courbe les tubes aux points *d*, *e*, *f*, *g* sous les angles et dans les directions indiquées sur la *fig.* 2.

On remplit l'appareil en plongeant l'une des extrémités dans l'acide hydrochlorique de force ordinaire (1,13 de densité), et en aspirant par l'autre en *d*, jusqu'à ce que le liquide atteigne le niveau indiqué sur la figure.

Pour décomposer la matière azotée, nous employons un mélange d'hydrate de potasse ou de soude et de chaux vive dans des proportions telles que la fusion ne puisse avoir lieu à la chaleur rouge, ou qu'il y ait tout au plus une légère agglomération : ce mélange a en même temps l'avantage d'être facilement pulvérisable ; il n'attire pas très-ra-

pidement l'humidité, et se laisse manier, sous ce rapport, à peu près comme de l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb. Nous avons en dernier lieu donné la préférence à l'hydrate de soude pour faire le mélange, et cela par les motifs suivants : cet hydrate contient plus d'eau que l'hydrate de potasse à poids égal; le mélange fait avec la soude attire moins l'humidité que le mélange correspondant fait avec la potasse; enfin, avec la soude, deux parties de chaux vive suffisent pour former un mélange à peine agglomérable à une chaleur rouge, tandis que la potasse en exigerait trois parties pour former un mélange passable.

Le moyen le plus commode de se procurer ces mélanges consiste à mêler une quantité de chaux connue avec une quantité correspondante de lessive alcaline dont on connaît le titre; on calcine la pâte au rouge dans un creuset, et on pulvérise finement. On peut encore pulvériser rapidement dans un mortier un peu chaud la potasse ou la soude récemment rougies, puis opérer le mélange avec de la chaux vive obtenue en poudre fine en calcinant la chaux divisée par l'extinction. Pour expulser toute humidité, on chauffe encore légèrement le mélange, et on l'enferme avec soin dans des flacons à large gouleau et bouchés à l'émeri.

Après avoir pesé la matière à analyser, préalablement pulvérisée et desséchée, on commence par remplir à moitié le tube à combustion, propre et sec, avec le mélange alcalin, afin d'avoir une mesure déterminée de la quantité d'hydrate que l'on veut mêler avec la matière à analyser. La quantité de celle-ci doit varier d'après la teneur présumée de la substance en azote : il est rarement nécessaire d'employer plus de $0^{gr},400$ pour une matière pauvre en azote, et moins de $0^{gr},200$ pour une matière riche.

Le mélange se fait avec un pilon, dans un mortier de porcelaine non émaillé, chauffé légèrement d'avance, et en ayant soin de tourner légèrement. Si l'on n'observe pas ces deux précautions, on est exposé à une perte par l'adhé-

qui reste en poudre, en vertu de son peu de solubilité, et le liquide contient un mélange de sulfate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre.

Voici les données d'une expérience :

Sulfate acide......	77
Ammoniaque......	94
Appareil..........	232
Eau..............	4100

Après l'expérience, sulfate neutre insoluble .... 51.0,169 = 8,619
60

Liqueur ammoniacale, 120.0, (approximativement)........... 222
4100

Toute la masse..... 4390

Augmentation de température = 2°,3.

Ces chiffres donnent........................ 406.

Ce résultat est facile à interpréter: la quantité de chaleur par $\dot{H}\,\dddot{S}$ saturant un alcali est 601 ; la même quantité d'acide, mais complétement saturé (étendu) d'eau, ne dégage que 407 en saturant un alcali. Dans le cas présent, la chaleur dégagée coïncide tout-à-fait avec ce nombre ; d'où il résulte que $\dot{K}\,\dddot{S}$, en se combinant à $\dddot{S}$, en dégage autant de chaleur qu'il est possible d'en dégager par l'eau, donc bien plus que ne peut en dégager le second atome à lui seul. Ainsi donc toute la chaleur dégagée dans la formation du composé $\dot{K}\,\dddot{S}^2$ se compose des quantités suivantes :

$\dot{K}$ dégage en se combinant à l'eau....	x
$\dddot{S}$ » » » »	510
$\dot{K}$ et $\dddot{S}$, tous deux étendus d'eau, en se combinant..........................	407
	x + 917
$\dot{K}\,\dddot{S}$ en se combinant à $\dddot{S}$..........	510

Si nous plaçons les chiffres qui indiquent les quantités de chaleur dégagées entre les substances qui la dégagent, nous aurons $\dot{K}x + 917 \dddot{S}\ 510\ \dddot{S}$.

76. Pour savoir positivement la place à assigner à l'eau dans le sel acide, il faudrait connaître la quantité de chaleur qu'elle dégage; mais elle est très-difficile à déterminer, parce qu'elle est faible: nommons-la y pour le moment; y étant très-faible, la combinaison sera $\dot{K}x + 917 \dddot{S}\, 510\, \dddot{S} y \dot{H}$. Le sel anhydre est donc $\dot{K}\,\dddot{S}^2$, et le sel hydraté $\dot{K}\,\dddot{S}^2 + \dot{H}$, et nous voyons ainsi disparaître ce qu'il y avait de contradictoire à envisager ces deux substances comme appartenant à deux classes distinctes. Elles sont différentes, comme un sel anhydre et un sel hydraté, mais non comme deux sels constitués de manières différentes.

77. On voit, par ce qui précède, que la connaissance des quantités de chaleur dégagées devient un élément indispensable pour l'idée que nous avons à nous faire de la constitution de telle ou telle substance. On se demande quel est le rapport qui existe entre les quantités $x + 917$ et $510 + y$. On entrevoit la nécessité urgente d'une bonne modification, qui puisse rendre à la science le même service que lui ont rendu les formules introduites par M. Berzélius.

Nouveau procédé de détermination de l'azote dans les matières organiques ;

Par MM. F. WARRENTRAPP et H. WILL.

(*Annalen der Pharmacie*, t. XXXIX, page 3.)

Les auteurs commencent par passer en revue les diverses méthodes employées jusqu'à ce jour pour doser l'azote contenu dans une matière organique, et qui offrent toutes cette circonstance commune, que l'azote est dosé au volume et non au poids. Ces méthodes offrant, suivant eux,

tion et déduire de nouveau le poids de l'azote de la quantité de platine obtenue. Si les deux nombres ainsi obtenus s'accordent, on est assuré d'avoir employé pour le dosage, du chlorure de platine ammoniacal bien pur.

Nous recommanderons, au sujet de la calcination de ce précipité de platine, les mêmes précautions que M. H. Rose indique dans son travail sur les combinaisons d'ammoniaque et d'acide carbonique, savoir, de placer le précipité enveloppé du filtre dans un creuset couvert et de ne chauffer qu'avec beaucoup de précaution pour commencer, sans quoi on est exposé à une perte en platine et par suite en azote; car le métal peut être entraîné mécaniquement par le chlore et les vapeurs de sel ammoniac.

Nous rappellerons que ce genre de détermination exige l'emploi de chlorure de platine parfaitement pur; il ne doit pas tenir de sel ammoniac en dissolution: le dosage en serait naturellement affecté. Il est difficile de débarrasser complétement la mousse de platine de sel ammoniac; on doit conseiller de faire bouillir celle-ci avec de l'eau jusqu'à ce que le nitrate d'argent n'indique plus de chlorure.

Nous préférons déduire la proportion d'azote de la pesée du chlorure de platine ammoniacal, au lieu de la déduire de celle du platine métallique obtenu par la calcination du composé précédent.

En effet, 177 parties d'azote représentent 2788 parties de chlorure de platine ammoniacal, et 1233 parties seulement de platine métallique. Il faudrait que les erreurs de pesées fussent, dans le premier cas, plus que doubles de ce qu'elles sont dans le second, pour qu'on dût préférer la pesée du platine métallique. Or le poids du chlorure de platine ammoniacal reste constant lorsqu'il a été desséché à 100°; le poids du filtre lui-même ne varie nullement lorsqu'il a été parfaitement lavé; mais s'il reste une trace d'acide libre, le papier noircit pendant la dessiccation et est exposé à se déchirer et à se pulvériser.

Après avoir ainsi décrit leur procédé avec ces détails, les auteurs rapportent les analyses d'un grand nombre de matières pauvres ou riches en azote, faciles ou difficiles à brûler; analyses qu'ils ont faites sur des matières présentant toutes les garanties de pureté, et en faisant usage du procédé en question.

Les matières analysées sont :

L'urée, l'acide urique, la taurine, l'oxamide, la caféine, l'asparagine, la mélamine, l'acide hippurique, l'amygdaline, la narcotine, le pipérin, la brucine, l'harmaline, la fibrine, l'albumine, le caséum, la protéine, le malate acide d'ammoniaque, l'huile volatile de moutarde.

Les nombres fournis par l'expérience s'accordent, en général, très-bien avec le calcul; ils lui sont presque toujours inférieurs d'une quantité très-faible, et jamais supérieurs, comme cela arrivait souvent par l'ancien procédé. MM. Varrentrapp et Will croient leur méthode capable d'éclaircir les doutes qui peuvent exister sur la véritable formule de diverses matières ayant présenté des écarts à plusieurs chimistes.

Nous passerons sous silence les analyses qui ne prêtent à aucune discussion, et nous rapporterons celles qui donnent à MM. Varrentrapp et Will l'occasion de discuter comparativement leurs nombres et ceux obtenus par d'autres chimistes.

Narcotine.

Analyses.

	Liebig.	Regnault.		Pelletier.	Varrentrapp et Will.	
		I.	II.		I.	II.
Carbone....	65,00	64,91	65,30	65,1		
Hydrogène..	5,50	5,96	5,99	5,45		
Azote......	2,51	3,46	3,46	4,31	3,77	3,72
Oxygène....	26,99	25,67	25,25	25,08		
	100,00	100,00	100,00	100,00		

Formules.

Liebig. Ancienne formule.		Liebig. Nouvelle.		Regnault.		Pelletier.	
C^{40}.....	65,27	C^{41}....	64,99	C^{48}....	65,60	C^{34}....	65,17
H^{40}.....	5,32	H^{42}....	5,30	H^{44}....	5,60	H^{34}....	5,31
Az^{2}.....	3,78	Az^{2}....	3,11	Az^{2}...	3,44	Az^{2}....	4,33
O^{12}.....	25,63	O^{15}....	26,60	O^{13}...	25,35	O^{10}....	25,19
	100,00		100,00		100,00		100,00

M. Mülder a fait quelques analyses de la narcotine qui lui ont donné :

3,03, 2,98, 2,73 et 2,44 pour 100 d'azote.

Les nombres obtenus par MM. Varrentrapp et Will s'accordent mieux avec la première formule adoptée par M. Liebig, et les auteurs présument que cette formule est aussi la véritable, attendu que leur procédé tend plutôt à donner une légère perte en azote qu'un gain.

Pipérin.

	Liebig.	Pelletier.	Regnault. I.	Regnault. II.	Varrentrapp et Will. I.	Varrentrapp et Will. II.
Carbone........	70,72	70,41	72,03	72,33		
Hydrogène......	6,68	6,80	6,72	6,84		
Azote..........	4,09	4,51	4,94	4,94	4,61	4,31
Oxygène........	18,51	18,28	16,31	15,89		
	100,00	100,00	100,00	100,00		

Les formules calculées sur ces nombres par M. Liebig et par M. Regnault sont :

Liebig.		Regnault.	
C^{40}.....	70,95	C^{34}.....	71,94
H^{44}.....	6,34	H^{38}.....	6,56
Az^{2}.....	4,09	Az^{2}.....	4,90
O^{8}......	18,62	O^{6}......	16,70
	100,00		100,00
Atome...	4308,9	Atome....	3613

Ces formules sont calculées dans la supposition que la

matière ne renferme qu'un équivalent d'azote. MM. Varrentrapp et Will ont cherché à déterminer l'équivalent du pipérin par la quantité d'acide chlorhydrique qu'il peut absorber.

Au contact de l'acide chlorhydrique sec, la poudre qui était blanche devient d'un jaune citron; la matière augmente de poids de plus en plus, surtout en aidant la réaction par une légère chaleur; enfin si la chaleur, sans cesser d'être modérée, est portée jusqu'à la fusion de la masse, l'absorption est plus rapide. Il ne se sépare pas d'eau; la masse fondue est transparente, jaune et cristallise par refroidissement. L'eau en sépare du pipérin blanc en se chargeant fortement d'acide chlorhydrique. La combinaison est soluble dans l'alcool. 0,262 pipérin ont absorbé 0,036 d'acide chlorhydrique, et n'ont plus augmenté ce poids passé ce terme, ce qui fait 13,74 d'acide chlorhydrique; l'atome de pipérin serait donc 3314.

0,889 ont fixé 0,116 acide chlorhydrique, d'où atome =3490.

Lorsqu'on dissout le chlorhydrate de pipérin dans l'alcool, et qu'on l'abandonne à l'évaporation, après y avoir ajouté un excès de chlorure de platine, on obtient comme résidu une masse d'un beau jaune orangé en cristaux mamelonnés; lorsqu'on les lave avec de l'alcool éthéré, où ils sont cependant assez solubles, ils se présentent sous la forme d'une poudre jaune-citron: cette poudre contient du platine; mais les lavages paraissent l'altérer, en sorte que le dosage du platine ne donne pas des nombres constants.

Les nombres obtenus s'éloignent assez peu de ceux de M. Regnault, pour ne pas adopter la formule $C^{34}H^{38}Az^{2}O^{6}$ qu'il a proposée.

On voit par ce qui précède que le pipérin n'est pas, comme on le considère généralement, un corps neutre; sa manière de se comporter à l'égard de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine doit le faire ranger parmi les bases

organiques. Le chlorhydrate de pipérin, ainsi que les chlorhydrates des bases organiques faibles, est décomposé par l'eau.

Brucine.

A l'occasion de l'article *Bases organiques*, du *Dictionnaire de Chimie*, M. Liebig nous a engagés, disent les auteurs, à entreprendre la détermination du poids atomique de la brucine par le sel double de platine et en opérant sur une certaine masse; en effet, les nombres obtenus pour l'équivalent de la brucine par les expériences antérieures offrent des divergences qui jettent du doute sur cette donnée. Les échantillons employés nous ont été remis par M. Liebig et provenaient du laboratoire de M. Merck; ils étaient parfaitement purs et bien cristallisés. Nous avons pris du sulfate de brucine; nous l'avons précipité par le chlorure de platine: le précipité jaune bien lavé a été desséché à 100° jusqu'à pesées concordantes. Nous avons analysé des précipités provenant de préparations différentes en employant depuis $0^{gr},8$ jusqu'à 1,5.

I.	1,048	desséchés à 130°	ont donné 0,1725 plat. métall.	= Pt	16,46 p. 100.
II.	0,889		ont donné 0,1475		16,59
III.	1,283	desséchés à 120°	ont donné 0,212		16,52
IV.	1,497	à 130°	0,2455		16,50

D'où l'on tire pour les poids atomiques

	I.	II.	III.	IV.
Chlorure de brucine et de platine	7492,7	7433,2	7460,0	7470,0
Chlorhydrate de brucine........	5374,1	5314,6	5344,0	5354,0
Brucine......................	4920,0	4860,0	4889,8	4896,8

Perte d'eau. I. 0,555 desséchés dans l'air sec à 130°, ont perdu 0,081 = 14,6 p. 100 d'eau. De 130° à 200° la matière n'a plus rien perdu, elle a été fondue.

II. 0,661 ont perdu à 100° 0,0865 eau = 13,09 p. 100.

Pour déterminer l'azote par le nouveau procédé, nous

avons employé deux fois de la brucine cristallisée, une troisième fois de la brucine privée d'eau à 130°.

Nous avons obtenu

	I.	II.	III à 130°.
Azote....	6,6	6,69	7,24

Voici les nombres obtenus par M. Liebig et par M. Regnault :

	Liebig.	Regnault.	
		I.	II.
Carbone......	70,88	70,60	70,85
Hydrogène....	6,66	6,67	6,88
Azote.........	5,07	7,05	7,09
Oxygène......	17,39	15,68	15,18
	100,00	100,00	100,00

Nos nouvelles déterminations conduisent à la formule

			Trouvé.
44 atomes de carbone...........	3363,1	71,12	
50 atomes d'hydrogène..........	311,9	6,60	
4 atomes d'azote...............	354,1	7,48	7,24
7 atomes d'oxygène.............	700,0	14,80	
1 atome de brucine anhydre.....	4729,1	100,00	
7 atomes d'eau.................	787,3	14,27	14,6

Nous avons ensuite déterminé l'eau et l'acide sulfurique du sulfate de brucine :

0,681 ont perdu à 130° 0,085 eau = 12,33 p. 100;
1,440 de sel desséché ont donné 0,332 sulfate de baryte = 8,87 d'acide sulfurique pour 100.

Ce qui correspond à

	Calculé.		Trouvé.	
			Regnault.	Varrentrapp et Will.
44 atomes de carbone..	3363,1	62,94	62,77	
52 atomes d'hydrogène.	324,4	6,07	6,53	
4 atomes d'azote......	354,1	6,62	6,38	
8 atomes d'oxygène...	800,0	14,99	15,54	
1 at. acide sulfurique..	501,2	9,38	8,78	8,87
1 at. sulfate anhydre..	5342,8	100,00		
7 atomes d'eau........	787,3	12,84	12,00	12,33
1 at. sulfate cristallisé.	6130,1			

Le chlorure de platine et de brucine a la composition suivante :

44 at. de	carbone...	3363,1	46,05	
52	hydrogène..	324,4	4,45	
4	azote......	354,1	4,85	
7	oxygène...	700,0	9,59	
1	platine.....	1233,3	16,88	16,59
6	chlore.....	1328,0	18,18	
		7302,9	100,00	

La formule admise par M. Liebig, pour la strychnine, est $C^{44}H^{46}Az^{4}O^{4}$; la formule que nous venons de donner pour la brucine n'en diffère que par un atome d'oxygène en plus et par les éléments de deux atomes d'eau.

En effet :

$$\text{Brucine} = C^{44}H^{50}Az^{4}O^{7}$$
$$\text{Strychnine} = C^{44}H^{46}Az^{4}O^{4}.$$

Harmaline.

M. Gœbel (1) a désigné sous ce nom une base organique qu'il a découverte dans la graine du *Peganum harmala,* et qui possède des propriétés remarquables; M. Liebig nous a confié l'analyse de l'échantillon envoyé par M. Gœbel.

L'harmaline ne perd rien à 190°.

I. 0,325 ont donné 0,874 acide carbonique et 0,198 eau;
II. 0,246 0,658 0,150

I. 0,3015 ont donné 0,644 chlorure de platine ammoniacal;
II. 0,342 0,7165 chlorure de platine ammoniacal;

d'où

	I.	II.
Carbone....	74,35	73,96
Hydrogène..	6,75	6,77
Azote......	13,58	13,30
Oxygène....	5,31	5,97
	100,00	100,00

(1) *Annalen der Pharmacie,* T. XXXVIII, page 363.

La dissolution de l'harmaline dans l'acide chlorhydrique est jaune; elle est précipitée par le chlorure de platine qui fournit le composé double qui nous a servi à déterminer l'équivalent de l'harmaline.

I. 0,106 précipité lavé et desséché, a donné 0,026 plat. = Pt 24,52 p. 100;
II. 0,260 *id.* 0,063 plat. 24,23

On en déduit par les poids atomiques :

	I.	II.
Chlorure de platine et d'harmaline..	5028	5089
Chlorhydrate d'harmaline........	2909	2971
Harmaline.....................	2454	2516

L'harmaline peut donc se représenter par

24	atomes de carbone...	1834,44	74,80
26	hydrogène.	162,23	6,64
4	azote......	354,08	14,48 (1)
1	oxygène...	100,00	4,08
		2450,75	100,00

Le chlorure de platine et d'harmaline contient :

			Calculé.	Trouvé.
24	atomes de carbone.....	1834,4	36,51	
28	hydrogène..	174,7	3,48	
4	azote.......	354,1	7,05	
1	oxygène....	100,0	1,99	
1	platine.....	1233,3	24,54	24,52
6	chlore.....	1328,0	26,43	
		5024,5	100,00	

L'harmaline appartient à la classe des bases organiques les plus pauvres en oxygène; sa formule se représenterait

(1) L'azote ainsi calculé surpasse de 1 pour 100 le nombre donné par l'expérience. Cela ne peut tenir qu'à une impureté de la matière analysée; car les deux déterminations s'accordent bien. La faible quantité de matière ne nous a pas permis de procéder à une purification.

par $C^{24} H^{28} Az^4 O$. Elle ne perd pas d'eau même à 190° (1).

Huile volatile de moutarde.

Le dosage d'azote nous a donné 14,12 à 14,3 d'azote p. 100. MM. Dumas et Pelouze ont trouvé 14,45. Par suite d'un dosage inexact du soufre, ils admettent de l'oxygène dans cette matière; depuis, M. Lowig, ayant analysé l'huile de moutarde, a trouvé 32,1 p. 100 de soufre, ce qui prouve que la matière ne contient pas d'oxygène : nous ferons voir dans un prochain Mémoire que ce résultat est exact.

L'huile de moutarde a la composition suivante :

Carbone......	48,80
Hydrogène....	4,98
Azote........	14,12
Soufre.......	32,10
	100,00

En terminant, les auteurs font ressortir la concordance de leurs résultats avec les nombres des formules les mieux déterminées. Ils rapportent quelques expériences faites dans le but d'expulser l'azote d'un nitrate à l'état d'ammoniaque; mais ils n'ont pu encore y réussir d'une manière complète. Il est donc bien entendu que le procédé proposé ne s'applique pas à une matière qui contient de l'acide nitrique, et souvent même à une matière qui doit sa production à l'action de cet acide.

En mélangeant du nitre avec des quantités croissantes de sucre, et en employant toujours le mélange sodico-calcaire, on a éliminé des quantités croissantes d'azote à l'état d'ammoniaque. La plus forte proportion de sucre, 6gr.

Desfosses ayant annoncé qu'en faisant passer de l'azote sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon à la chaleur rouge, il se faisait du cyanogène, on aurait pu trouver au procédé d'analyse en question une cause d'erreur provenant de l'azote de l'air contenu dans le tube en expérience; celui-ci, renfermant d'abord du cyanure, puis repassant plus tard à l'état d'ammoniaque, aurait en définitive augmenté le vrai poids de l'ammoniaque. Pour écarter cette objection, MM. Will et Varrentrapp ont fait l'expérience suivante : ils ont fait passer à la température rouge un mélange d'azote et d'hydrogène (tel qu'il provient de la décomposition de l'ammoniaque par le cuivre) : 1°. sur un mélange de crême de tartre calcinée et de chaux; 2°. sur un mélange de noir de fumée récemment calciné et de chaux calcaire; 3°. enfin, sur le simple mélange de chaux et de soude, et jamais ils n'ont pu constater la plus petite quantité d'ammoniaque formée. Les gaz employés étaient desséchés et dépouillés des moindres traces d'ammoniaque par leur passage à travers l'acide sulfurique. 3 litres de mélange gazeux passant à travers le tube incandescent, puis dans le tube à boule contenant l'acide chlorhydrique, n'ont pas pu fournir la moindre quantité de chlorure de platine ammoniacal.

Cette expérience exclut une cause d'erreur qui aurait fait doser l'azote trop haut dans ce procédé.

Lorsqu'on obtient des nombres trop forts par l'azote avec cette méthode, on ne peut en chercher la cause que dans

[illegible] platine.

[illegible] uvelle méthode consiste dans la possibilité
[illegible] mètre, du thermomètre, de la cuve à mer-
[illegible] e toute mesure exacte de gaz exige. On fera
[illegible] éthode ordinairement employée en France
l'exactitude et qu'elle est d'une application
(R.)

Fabrication du gaz éclairant, au moyen des eaux de savon des fabriques;

Par M. HOUZEAU-MUIRON.

L'eau de savon qui a servi au dégraissage est recueillie immédiatement après avoir été saturée de la graisse et des impuretés des tissus. On emploie à cet usage des fûts en bois contenant 100 litres (le savon employé le plus fréquemment pour le dégraissage est à base de potasse).

Plusieurs fois par jour, des voituriers parcourent la ville et enlèvent, sur des voitures pouvant contenir dix fûts d'un hectolitre, les eaux de savon préparées par les dégraisseurs. Chaque voiture, traînée par un cheval, ramène par jour 60 à 80 hectolitres.

Arrivées dans la cour de l'usine, les voitures s'arrêtent en face d'une ouverture A, communiquant à l'intérieur du

bâtiment destiné au traitement des eaux savonneuses. Le camion qui sert au transport des eaux de savon est garni de deux augets en tôle B, terminés par une tubulure qu'on met en rapport avec un conduit C aboutissant au bassin destiné à recevoir les eaux savonneuses. De cette manière, les hectolitres sont vidés rapidement sans fatigue pour les hommes.

Aussitôt que le bassin D est rempli d'eau de savon (il contient environ 140 hectolitres), on verse 70 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, préalablement étendu de deux fois son poids d'eau. On peut employer également l'acide chlorhydrique, quand sa valeur commerciale le permet. Dans ce cas, il faut le double, en poids, de l'acide sulfurique indiqué. Aussitôt l'acide versé, on agite rapidement la masse d'eau de savon et d'acide, jusqu'à ce que la décomposition soit complète. Bientôt après on voit se former une écume d'un gris sale, si l'eau de savon provient du dégraissage de laines non teintes; douze heures après cette opération, si c'est en été, dix-huit heures si c'est en hiver, la séparation est assez avancée pour qu'on puisse faire écouler les $\frac{8}{10}$ de l'eau décomposés. Le liquide qui est rejeté est limpide et légèrement jaunâtre; il contient environ $\frac{1}{100}$ de sulfate de potasse. Pour l'utiliser, on l'évapore, soit dans un bâtiment de graduation, soit en le faisant couler sur des terres sèches exposées à l'air, et qu'on lessive quand elles sont suffisamment chargées de sel.

A mesure que l'eau limpide s'écoule, la matière grasse, boueuse, qui surnageait, tombe au fond du bassin; celui-ci est muni, au bas, d'un tuyau de plomb se relevant après sa sortie, de manière que son point culminant soit plus relevé que la colonne de boue grasse, afin que dans aucun cas les matières grasses ne puissent être entraînées avec l'eau dépouillée de graisses.

Aussitôt après cette séparation, le bassin est rempli d'une nouvelle quantité d'eau de savon; quand il est plein, la ma-

tière grasse, résultant de l'opération précédente, s'est élevée à la surface. On ouvre alors une trappe E qui communique à une grande cuve F. La profondeur de cette trappe correspond à la hauteur de la masse de matière grasse. On favorise sa sortie en promenant dans toute la longueur du bassin une cloison verticale qui concentre la matière près de l'ouverture de la trappe. Aussitôt après l'expulsion des matières grasses, on acidifie de nouveau, et ainsi de suite chaque jour.

Le produit obtenu est un mélange d'huile non altérée, d'acides gras, de matières animales et d'eau. Dans cette matière, l'eau forme une sorte d'hydrate qui ne peut se décomposer spontanément, et qu'on ne peut dissocier qu'en chassant les dernières portions d'eau par l'évaporation.

Toutefois, afin d'éviter les frais d'évaporation et la coloration des huiles qui en résulterait, on introduit cette matière grasse chargée de huit à dix fois son poids d'eau, dans un grand cuvier F séparé en deux portions par une cloison G, la matière tombe dans le premier compartiment; elle se dépouille d'une portion d'eau et remonte, en passant sous la cloison, dans la grande portion du cuvier I. On fait écouler par le robinet J l'eau précipitée; on facilite beaucoup la séparation de l'eau en injectant par le tube K de la vapeur d'eau qui échauffe toute la masse. On enlève ensuite la partie supérieure de la matière grasse pour l'introduire dans un bassin supérieur également chauffé par la vapeur. Une certaine portion d'eau se sépare encore; mais, pour en dépouiller complétement l'huile, on fait écouler la matière du bassin L dans une chaudière de cuivre; une ébullition rapide, aidée d'une agitation continuelle, détermine l'évaporation des dernières portions d'eau. Immédiatement après, le produit est soustrait à l'action du feu et versé dans des bassins de cuivre; il contient 20 à 25 p. 100 de matières impures qui le troublent et le colorent; pour en opérer la séparation, on y verse 2 p. 100 d'acide

sulfurique concentré, et l'on agite fortement; deux jours après, l'huile limpide vient à la surface, et les impuretés se sont précipitées. On sépare l'huile avec précaution, et le résidu, qui est un mélange d'huile et de corps étrangers, est versé dans des filtres de toile placés dans une étuve. On obtient ainsi la plus grande partie de l'huile renfermée dans les dépôts.

Le résidu des opérations précédentes est noir et très-épais; il est employé avec avantage à la production du gaz pour l'éclairage. Comme il serait difficile d'introduire cette sorte de graisse avec régularité dans la cornue, on la liquéfie au moyen de l'huile empyreumatique obtenue de l'opération précédente; chaque jour fournit une quantité de goudron pouvant suffire à liquéfier la graisse du lendemain.

Le gaz obtenu par la décomposition de cette matière est purifié par la chaux; les eaux de lavage qui en résultent contiennent du cyanure de calcium qui sert à préparer du bleu de Prusse en traitant ces eaux par le sulfate de fer; le précipité noir qui en résulte est lavé dans l'acide chlorhydrique, et l'on obtient un résidu d'un bleu intense.

Ce gaz possède un pouvoir éclairant considérable, car un pied cube donne, pendant une heure, une lumière égale à celle produite par une lampe Carcel brûlant 48 grammes d'huile à l'heure; de sorte que, pour obtenir la lumière d'une lampe ordinaire d'atelier, la dépense en gaz s'élève à environ 4 centimes à l'heure, la valeur du pied cube étant de 6 centimes.

La quantité de gaz consumée cette année dans la ville de Reims s'est élevée à près d'un million de pieds cubes.

Pour arriver à la séparation complète des corps étrangers renfermés dans l'huile, et qui empêchaient qu'elle pût être utilisée dans le commerce, il a fallu de longs tâtonnements; mais il était indispensable, en même temps, d'utiliser le résidu lui-même: pour cela j'ai été obligé de créer un procédé de transport du gaz qui fût à la fois simple, économique et peu dangereux.

Par ce procédé le gaz est reçu dans un récipient cylindrique formé d'un tissu élastique; ce récipient est terminé par deux fonds qui, en se rapprochant, forcent le gaz contenu dans le cylindre à s'échapper et à se rendre dans le réservoir du consommateur, car la voiture qui porte le récipient élastique est munie d'un tuyau flexible communiquant par un raccord mobile au réservoir placé à domicile. La voiture, à son retour à l'usine, est remplie de nouveau en faisant parcourir aux deux fonds un mouvement inverse, et en déchargeant le gazomètre de l'usine d'une partie de son contre-poids, ce qui détermine la sortie rapide du gaz et le prompt emplissage du récipient de la voiture.

Il eût été impossible de fournir autrement du gaz aux diverses fabriques disséminées dans une ville dont le diamètre excède 2800 mètres, car la dépense nécessitée par des conduites aurait rendu l'opération ruineuse.

Je suis convaincu que, pour arriver à couvrir les dépenses nécessitées par la première organisation du traitement des eaux savonneuses, le concours de l'établissement du gaz portatif était nécessaire; car trois industriels, qui se sont occupés, quelques mois après la création de ma fabrique, du traitement des eaux savonneuses, l'ont abandonné après avoir dépensé inutilement des sommes assez importantes. A cette époque, cependant, les eaux de savon ne se vendaient que 20 centimes l'hectolitre; aujourd'hui elles en valent 60, et l'opération est très-praticable en suivant les procédés que je viens d'indiquer.

Pour utiliser l'huile purifiée, j'ai créé dans l'enceinte de ma fabrique une savonnerie. Il ne m'a pas été possible de faire avec cette huile un savon de potasse que le commerce voulût agréer; je n'ai pas beaucoup mieux réussi avec le sel de soude du commerce : le savon obtenu était brun et peu consistant.

Mais en traitant cette huile par des lessives de soude brute, j'ai obtenu un bon résultat, car les oléo-stéarates de fer contenus dans l'huile sont décomposés par le soufre

contenu dans la soude, les matières animales se précipitent avec le sulfure de fer, et le savon obtenu est employé avec avantage et recherché dans le commerce.

A, ouverture donnant passage aux tuyaux servant à l'introduction de l'eau savonneuse.—BB, augets en tôle sur lesquels on vide les hectolitres servant au transport.—C, conduit recevant les eaux versées sur le camion et communiquant aux bassins.— DDDD, bassins en bois garnis de plomb aux angles, destinés à la réception et à la décomposition des eaux de savon. —D'D'D'D', cloisons servant à concentrer et à pousser les matières grasses vers les conduits EEEE. — EEEE, trappes et conduits servant à conduire les matières grasses dans les cuves FF. — FF, cuves munies d'une cloison GG destinées à recevoir les matières grasses et à en séparer une portion de l'eau entraînée.— GG, cloisons pénétrant dans les cuves à 30 c. du fond.— HHHH, robinets pour l'écoulement de l'eau limpide dépouillée de matières grasses.— JJ, robinets servant à l'écoulement de l'eau séparée des matières grasses.— KKKKK, tuyaux conduisant la vapeur dans les cuves FF et dans les bassins LL.— LL, bassins échauffés par la vapeur afin de déterminer la séparation de l'eau des matières grasses avant de les introduire dans la chaudière Q.— M, générateur de vapeur. — N, conduit souterrain recevant les tuyaux de sortie des bassins et des cuves. — O orifice de sortie conduisant l'eau par le conduit P à l'extrémité de l'usine, où est le bâtiment de graduation.— P, conduit.— Q, chaudière en cuivre, recouverte d'une hotte aboutissant à la cheminée. — R, réservoirs en cuivre destinés à recevoir l'huile à sa sortie de la chaudière.— S, cheminée.—T, hotte.— U, fourmilière. — V, savonnerie.

MÉMOIRE

Concernant la propriété des huiles de calmer les flots, et de rendre la surface de l'eau parfaitement transparente ;

PAR M. A. VAN BEEK,

de l'Institut des Pays-Bas, etc.

Dans le monde physique comme dans le monde moral, souvent des résultats importants sont produits par des causes en apparence les plus insignifiantes. Ne faudrait-il pas, en effet, s'étonner que l'homme, convaincu de cette vérité par de si nombreux exemples que nous offre l'histoire des peuples et des sciences, soit encore si léger dans ses jugements, si prématuré dans ses décisions, que souvent il refuse d'admettre tout rapport entre la cause et l'effet, lorsque, d'après son esprit borné, l'une ne paraît pas proportionnée à l'autre ; qu'il repousse le remède pour un mal dangereux, parce qu'il lui paraît trop simple ?

Si, au milieu d'une violente tempête, tandis que des battures menacent le bâtiment harcelé, ou si la chaloupe, qui s'efforce d'atteindre le rivage à travers les brisants impétueux, est sur le point de chavirer, on répand une légère quantité d'huile dans la mer pour apaiser les vagues irritées, alors assurément, plus que jamais, le simple remède paraît entièrement disproportionné au but, et celui qui en ferait la proposition durant le danger, comme moyen de salut, trouverait peine à se faire croire !

Il est cependant vrai, littéralement vrai, que l'huile, dans certaines circonstances, possède la vertu d'apaiser la mer irritée et de calmer les vagues.

Les anciens le savaient déjà, et ce qui souvent par les navigateurs actuels est considéré avec mépris ou légèrement

rejeté, sans autre recherche, était très-bien connu des anciens marins de différentes nations, principalement des pêcheurs hollandais et des navigateurs groenlandais, et maint vaisseau, après Dieu, y fut redevable de son salut.

La première partie de ce Mémoire est destinée à en établir les preuves et contiendra une recherche de ce qui est digne de foi dans les nombreux récits de navigateurs accrédités, ainsi qu'un détail d'expériences instituées par les physiciens à l'égard des singulières qualités inhérentes aux liquides huileux d'apaiser les eaux agitées par le vent.

Dans la seconde partie, je tâcherai de développer, autant que d'après l'état actuel des sciences j'en trouverai la possibilité, les bases physiques sur lesquelles ces phénomènes paraissent être établis.

Que les anciens connaissaient déjà le phénomène que présente l'huile, de rendre la mer calme et unie, c'est ce qui nous est démontré non-seulement par les œuvres de Plutarque, mais aussi par l'*Histoire naturelle* de Pline, qui en parle dans le second livre de cet ouvrage. Aristote a déjà, d'après Plutarque, signalé la cause présumable de ce phénomène, comme preuve de sa sagacité, dont nous parlerons plus tard.

Pendant l'obscurité du moyen-âge, la superstition se mêlait de cette affaire, ainsi que de tant d'autres phénomènes; les prêtres, à ce qu'il paraît, ont aussi employé celui-ci pour affermir leur autorité.

D'après Canisius (*Lect. antiq.*, t. V, part. II, pag. 696, éd. Ingolst.), qui a écrit un ouvrage de plusieurs volumes, partie en vers, sur les miracles, il appartenait aux prodiges du saint évêque Ædanus d'avoir donné de l'huile consacrée à un prêtre, qui allait faire un voyage par mer, pour apaiser la violence des ondes, pendant une tempête qu'il lui prédit, ce qui eut un succès parfait, car, après qu'ils eurent répandu une légère quantité de cette huile, c'est ainsi que s'exprime le poëme de Canisius, la mer se calma,

les vagues impétueuses s'aplanirent, et l'on continua joyeusement le voyage (1).

Dans un des dialogues d'Érasme, ayant pour titre *Naufragium*, on trouve un passage rapportant la même circonstance. Après avoir ébauché d'une manière ingénieuse, mais très-piquante, la crainte excessive et les actions superstitieuses de l'équipage durant le danger menaçant d'un naufrage, il dit que plusieurs se jetèrent sur le plancher, adorant la mer, lui donnant les noms les plus tendres et répandant dans les vagues toute l'huile qu'ils avaient à bord du vaisseau (2).

Les Chinois versent encore dans les vagues de l'huile, ainsi que du thé et des liqueurs spiritueuses en sacrifice aux esprits tutélaires de leurs rivages, afin de s'assurer une heureuse traversée.

J'en trouve cité un exemple en 1793, lorsque l'ambassade britannique en Chine se préparait à traverser la rivière Jaune, en retournant de Pékin avec ses *yachts* et ses *bachots* (3). George Staunton, qui a donné le récit de ce voyage, regarda comme une chose fort naturelle, que lorsqu'on jetait beaucoup d'huile dans l'eau les vagues irritées s'apaisaient (4).

Les navigateurs ottomans ont de même la coutume de verser de l'huile dans les flots, comme un sacrifice à leur prophète, surtout en passant le détroit de Gibraltar.

Comme un exemple de la manière dont les anciens théologiens traitaient la physique et se plaisaient souvent à y

---

(1) *Quomodo idem Ædanus, tempestatem nautis prædicens, oleum, quo mitigaretur, dederit.*

(2) *Des. Erasmi Roterodami colloquia, cum notis selectis variorum, addito indice novo, accurante Corn. Schevelio, Amst.*, 1693, *Naufragium*, p. 235.

(3) Voyage dans l'intérieur de la Chine et en Tartarie, fait dans les années 1792, 1793 et 1794, par lord Macartney, etc. Paris, 1798, tome III, page 305.

(4) *Ibid.*, p. 308.

mêler leurs doctrines religieuses, je trouve cité qu'un certain philosophe théologien, nommé Simon Majolus, qui a écrit un ouvrage publié en 1607 (1), refuse absolument toute foi au phénomène en question, parce que, d'après son opinion, le manifeste miracle de notre saint Sauveur sur la mer de Gennesareth, diminuerait de cette manière en valeur; comme si, selon la remarque fondée d'un écrivain moderne, il existait quelque rapport entre la sublime parole de notre divin Sauveur, par laquelle il réprimanda les vents, et fit tranquilliser la mer soulevée, et un simple phénomène physique produit par l'huile répandue dans les flots, dont l'Écriture-Sainte ne dit pas un mot!

Cette propriété de l'huile paraît ensuite avoir échappé à l'attention des physiciens jusqu'au milieu du siècle passé, lorsque le célèbre inventeur des paratonnerres, le digne Benjamin Franklin, qui, en véritable ami de l'humanité, se saisit avec avidité de chaque application utile des connaissances qu'il avait acquises, la fit renaître de nouveau.

Pendant un long espace de temps il s'occupa exclusivement de recherches minutieuses touchant ce phénomène, auquel son attention fut appelée pour la première fois lors d'un voyage par mer qu'il entreprit en 1757, avec une flotte de 96 voiles, vers Louisbourg. C'était par un vent frais qu'il observa avec étonnement que le sillage de deux vaisseaux restait très-uni, tandis que celui des autres était violemment agité par le vent. Il en exprima sa surprise au commandant du bâtiment sur lequel il se trouvait, qui lui répondit, en explication de ce phénomène comme si c'eût été une chose vulgairement connue, que les cuisiniers des deux navires avaient probablement fait couler de l'eau grasse par les dalots, et que les bordages étaient devenus tant soit peu graisseux. Franklin, vivement excité

---

(1) *S. Majolus, in dieb. canicul.*, p. 385.

par cette réplique, tâcha d'obtenir toutes les informations possibles touchant une chose qui lui parut si importante, et bientôt il découvrit que l'usage de verser de l'huile était connu et usité depuis un temps immémorial par les navigateurs et surtout par les pêcheurs de différentes nations.

Dès lors il résolut de faire lui-même une investigation minutieuse de ce phénomène, et le trouva parfaitement confirmé. Le grand homme goûta tant de plaisir dans les expériences qu'il fit à ce sujet, que très-souvent il avait la coutume de mettre dans la pomme de sa canne, qu'il avait fait arranger à cet effet, une certaine quantité d'huile pour s'en servir dans ses promenades lorsque l'occasion s'en présenterait. Il avait déjà appris, par expérience, qu'il ne fallait, pour apaiser les vagues, que de très-petites quantités d'huile; et c'est principalement cette circonstance qui rend ce phénomène extraordinaire. Pendant une expérience qu'il fit dans les environs de Londres, Franklin vit que l'eau d'un étang, dans la commune de Clapham, s'étendant sur une superficie d'une demi-acre (1), devint aussitôt unie comme une glace, après n'y avoir répandu qu'une cuillerée d'huile du côté de l'étang d'où provenait le vent, et où les vagues commençaient à se former. L'huile s'étendit avec une incroyable vitesse sur toute la surface de l'eau.

Lorsque l'huile fut versée du côté opposé de l'étang, là où se montraient les plus grosses vagues, l'expérience ne réussit pas : l'huile fut aussitôt chassée par le vent vers le rivage et les vagues ne s'apaisèrent pas.

Une autre expérience qu'il fit en 1773, dans le bassin de Green-Park, à Londres, eut pour témoins, entre plusieurs autres, MM. Allamand, professeur de Leyde, et le comte de Bentinck, qui se trouvaient alors en Angleterre.

---

(1) Une acre contient 4046,71 mètres carrés.

Presque à la même époque, ou peu de temps après, je trouve que ce sujet fut traité scientifiquement par un physicien distingué, l'abbé Mann, qui en a donné un Mémoire intéressant dans les actes de l'Académie des sciences et belles-lettres de Bruxelles de l'année 1780 (1). Les nombreuses expériences qu'il fit avec différentes espèces d'huiles et sous des circonstances variées, tant dans la rivière Iperlée que sur les côtes de Flandres, en pleine mer et dans le port de Niewpoort, sont si convaincantes et ont tant de rapport, quant aux résultats, avec celles de Franklin, qu'il ne saurait rester le moindre doute raisonnable sur la véracité du fait.

Lorsque l'huile fut versée suivant le cours du vent et de la marée, elle ne manqua jamais son effet; trois cuillerées d'huile de lin suffisaient, avec un vent assez fort, pour rendre toute la surface de l'eau d'un étang de 20 toises (2) de long sur 10 de large, parfaitement unie, tandis qu'une seule cuillerée répandue dans la rivière Iperlée était suffisante pour faire disparaître, sur une surface de 20 toises carrées, toutes les rides et toutes les petites vagues.

Lorsqu'il répandit de l'huile dans la mer, pendant le reflux, il vit la surface lisse et luisante qu'elle avait causée emportée vers la mer par le courant, et à perte de vue on la distinguait par le reflet, ainsi que par la dimension de l'écume et des brisants de la houle, quoique le roulement et le soulèvement des flots continuassent toujours comme auparavant.

Après ces dernières expériences, faites près l'embouchure du port de Niewpoort, il jeta dans les vagues une bouteille ouverte, contenant une demi-pinte d'huile de lin : « La pesanteur du verre noir de la bouteille, dit-il,

---

(1) *Mémoires de l'Académie impériale et royale des Sciences et belles-lettres de Bruxelles.* 1780, tome II, p. 257.

(2) Une toise = $1^{m},949$ environ.

» et l'eau salée qui la remplissait, en chassant le reste de
» l'huile, faisaient enfoncer la bouteille dans la mer, et
» l'huile se répandait à l'instant sur toute la surface de
» l'eau, jusqu'à la rendre lisse et luisante dans toute la
» largeur du port, en diminuant la houle et les brisants
» causés par la marée et par le vent. »

Plus le vent soufflait sur cette étendue de surface onctueuse, plus il y déprimait et aplanissait les vagues; cependant le roulement et le soulèvement des flots qui venaient de la mer y continuaient toujours. Les effets de cette petite quantité d'huile continuaient, quoique en diminuant, pendant un bon quart d'heure, jusqu'à ce que l'huile se fût peu à peu dispersée dans la mer et contre les bords du port et du rivage.

Mann trouva, par des expériences comparatives faites avec différentes espèces d'huile, que l'*huile de lin*, celle de *colza* et les autres huiles *végétales* opéraient mieux et plus promptement que les huiles *animales* plus visqueuses.

En traitant des applications utiles qui pourraient se faire de ces phénomènes, Mann dit qu'un vaisseau, en versant une quantité considérable d'huile au milieu des vagues d'une tempête, et en suivant ses traces, devant le vent, pourra se mettre à l'abri des vastes vagues et des brisants, qui sans cela, tombant à tout moment sur un vaisseau, le mettent en danger d'être submergé. On peut espérer d'échapper en mer libre, en courant de cette sorte, à une forte tempête. Il ne s'agit pas précisément de sa route en pareilles circonstances.

D'après cet écrivain, il serait utile de verser de l'huile pour calmer la houle et les brisants de mer contre les côtes, qui les rendent souvent inabordables et inaccessibles, afin de faciliter aux barques et aux chaloupes des navires d'en approcher et de gagner terre, comme elles sont souvent forcées de le faire, soit dans les naufrages, soit à la recherche d'eau et d'approvisionnements. « Combien d'îles,

» dit-il, remplies de fruits et de rafraîchissements souve
» rains pour les équipages scorbutiques, mais inabordables
» à cause d'une immense houle, le chef d'escadre Biron
» et les autres circumnavigateurs n'ont-ils pas dû passer
» dans la mer Pacifique, pendant leurs plus grandes né-
» cessités, et ne toucher que des yeux les arbres chargés
» des plus beaux fruits! Quelques bariques d'huile ré-
» pandues à propos auraient pu les délivrer de leur dé-
» tresse. »

A l'entrée de la plupart des ports de mer et des rivières, se trouvent des bancs de sable et de limon qu'on nomme *barres*, sur lesquelles la houle et les vagues de mer se brisent avec violence, de sorte qu'il est souvent dangereux aux chaloupes et aux barquettes de les passer. M. l'abbé Mann assure qu'en versant quelques cruches d'huile à la mer devant eux en les approchant, on les calme et on les tranquillise d'une manière surprenante, et qu'en voguant dans les traces de l'huile, on les passe en sûreté et à l'abri des brisants, capables, sans cela, de submerger ces nacelles.

En Russie des expériences analogues ont été faites par le savant Osorezkowsky, par un temps orageux, dans la mer Onega (1); elles ont donné des résultats pareils. L'auteur vit la mer, aussi loin que l'huile versée s'étendait, devenir unie comme une glace; et quoique les vagues continuassent toujours sous l'huile, cependant elles paraissaient comme affaissées par quelque poids, ou comme comprimées par un pouvoir invisible; elles n'avaient pas la force de rompre la couche légère d'huile, mais la poussaient graduellement vers la plage où le vent dirigeait l'eau.

Enfin les dernières expériences de ce genre, dont j'aie pris connaissance, furent exécutées en Hollande, pendant l'année 1837, par M. P. de Leeuw (demeurant à Zwanen-

(1) Halles, *Magic*, t. IV.

burg, à moitié chemin d'Amsterdam à Harlem), par un vent fort sur les eaux du lac d'Harlem.

Les résultats de ces expériences s'accordent si parfaitement, quant à la partie principale, avec ceux des observateurs cités, qu'il serait superflu de les rapporter ici. On en trouve les détails dans le *Algemeene Kunsten Letterbode*, n° 10, de l'année 1837, page 157. Il est cependant à regretter que toutes les particularités de ces expériences n'y soient pas précisément détaillées.

M. de Leeuw crut observer que l'eau, en dehors de la couche d'huile, se montrait plus irritée; mais en ceci, d'après mon opinion, sa vue a bien pu le tromper, à cause de ce que, par suite de l'huile versée, une partie de la surface de l'eau se montrait calme et était devenue unie, ce qui formait un contraste frappant avec l'eau agitée du lac. Cependant, comme cette circonstance a aussi été mentionnée par d'autres observateurs, elle mériterait bien d'être scrupuleusement examinée.

L'usage de l'huile a déjà été connu depuis longtemps par les marins, et on l'a appliqué avec le meilleur succès; cela se trouve démontré dans un ouvrage intéressant, publié à *Leide* en 1775, sous le titre de: *Berigten en Prysvragen over het storten van olie, traan teer, of audere dryvende stoffen in Zeegevaren, door Frans van Lelyveld* (1), avec la promesse de sa part d'une prime de trente ducats pour celui qui répondrait d'une manière satisfaisante à certaines questions intéressantes qu'il avait proposées à ce sujet.

Dans cet ouvrage, on trouve entre autres, que le bourguemestre de la ville d'Amsterdam, Hasselaar, étant présent à l'examen des capitaines et pilotes de la ci-devant compagnie des Indes-Orientales, avait la coutume de leur demander,

---

(1) En 1776, il a paru à Amsterdam une traduction française de cet ouvrage, sous le titre de *Essai sur les moyens de diminuer les dangers de la mer, par l'effusion de l'huile, du goudron, ou de quelque autre matière flottante, etc.*, par F. Van Lelyveld.

après que l'examen était terminé, ce qu'ils feraient dans une mer courroucée, voulant gagner le rivage avec des chaloupes, et se trouvant en danger à chaque nouvelle lame, d'être engloutis. Lorsqu'il ne recevait pas de réponse satisfaisante, il leur disait : « Prenez un cruchon d'huile et videz-le derrière votre chaloupe ; par ce moyen vous empêcherez les brisants. »

J'ai trouvé quelque part que l'ouvage de M. Van Lelyveld a été cause que la Compagnie des Indes orientales donna ordre à tous ses vaisseaux de faire des expériences à ce sujet, et que chaque bâtiment, en mettant à la voile, fût, à cet effet, pourvu d'une certaine quantité d'huile. Il serait curieux de rechercher si cette mesure a été prise, et si elle a eu quelques résultats.

Les dépositions de marins estimables et dignes de foi, qui reconnaissent, après Dieu, être redevables du salut de leurs navires à l'huile qu'ils avaient versée, sont nombreuses. Nous trouvons entre autres dans l'ouvrage de Van Lelyveld l'intéressant extrait d'une lettre de M. Fengnagel, au comte de Bentinck, datée de Batavia, du 15 janvier 1770, qui a aussi été mentionnée par Franklin, dans les *Philosophical Transactions* de 1770. Le navire *de Vrouw Petronella*, à bord duquel se trouvait M. Fengnagel, eut à lutter contre une violente tempête, dans la proximité des îles de Paulus et d'Amsterdam, où il perdit son gouvernail et ses voiles. Ce monsieur déclare que, dans la position dangereuse où ils se trouvaient, ils furent redevables de leur salut à environ six demi-âmes d'huile, qu'ils laissèrent écouler lentement, ce qui les préserva entièrement contre les brisants. « J'en ai été témoin, écrit-il au comte de Bentinck, et je n'aurais pas fait mention de cette circonstance, si je n'avais pas trouvé ces gens ici (à Batavia) tellement prévenus contre la chose, que les officiers du navire n'ont pas hésité de faire, avec moi, une déclaration de la vérité. »

Le récit communiqué à Van Lelyveld par M. William

May, n'est pas moins intéressant. Servant en 1755, comme lieutenant de marine, sur le bâtiment de guerre hollandais *le Phénix*, il eut l'occasion d'observer l'effet de l'huile, pour calmer les flots, de la manière la plus incontestable. Il était alors dans la mer Pacifique, avec un convoi nombreux, dans lequel se trouvaient deux très-vieux navires, chargés d'huile. Comme ils avaient été longtemps à l'ancre, l'huile qui avait coulé des barils s'était mêlée à l'eau d'infiltration de ces navires.

Une furieuse tempête les surprit sous la latitude de Lisbonne; elle dura plus de deux fois vingt-quatre heures et força les deux navires en question à pomper deux fois par jour; « et maintenant» dit M. May « cette huile pompée » s'étendit, nonobstant l'impétuosité de la mer, jusqu'à une » grande distance autour des vaisseaux à huile, et empêcha » les battures aussi bien des grandes vagues que des petites; » de manière que ceux-ci, avec les autres bâtiments, qui se » trouvaient dans la proximité de l'huile, paraissaient, à » l'égard de la mer, éprouver un calme aussi complet que » celui qu'on remarque après une tempête, c'est-à-dire le » roulement des vagues continua toujours, mais leur sur- » face se montra unie et luisante; les petites vagues qui, » autrement, se montraient à la surface des grandes, » avaient disparu pour la plus grande partie; et nulle part » dans cette grande circonférence, on ne vit la moindre » batture, ni les plus légers brisants. »

Je suis redevable à un de mes amis de la communication suivante, concernant ce sujet, extraite des papiers d'un marin distingué, feu M. J.-W. Scaburn May, contre-amiral de la marine des Pays-Bas.

« Vers la fin de l'année 1787 nous passâmes, avec l'équi- » page du cutter *Salamander*, de 18 pièces de canon, à » bord du brick *le Post*, de 20 pièces, capitaine J. Fulleken, » et reçûmes pour destination les Indes orientales, ce qui » cependant, avant de mettre à la voile, fut changé en un

» voyagé vers la Méditerranée. Nous partîmes dans le mois
» de décembre, et, allant en pleine mer, nous fûmes atteints
» d'une si rude tempête, que le bâtiment et l'équipage se
» trouvaient dans le plus grand danger, même après que la
» batterie eut été jetée à la mer. En faisant voile à simple
» misène, je proposai au capitaine de verser de l'huile, ce
» qui fut couronné d'un succès complet, et le bâtiment fut
» sauvé. Nous gagnâmes le port de Lisbonne, pour ré-
» parer. »

Le batelier Izak Kalisraaz de Haardingen fit plusieurs communications intéressantes à ce sujet à M. Van Lelyveld; il institua des expériences réitérées, pendant de gros brisants, et versa chaque fois la quantité d'une pinte d'huile de baleine. « Je versais, » dit il, « l'huile au moment où la
» vague, derrière notre vaisseau, s'élevait droite en l'air,
» puis, se recourbant, tombait, comme un coup de tonnerre,
» sur l'eau ; dans cet instant je versais presque toute la me-
» sure d'huile dans la mer, tandis que nous restions tous
» attentifs pour en voir l'effet, ce que je répétais trois ou
» quatre fois au moment où la lame commençait à se re-
» courber ; mais c'était comme si cette onde intraitable
» avait plus de respect pour l'huile que maint enfant en a
» pour son père ; car elle perdit sa fureur et sa force, de
» sorte que ni nous, ni les vaisseaux qui nous suivaient,
» ne reçûmes le moindre dégât, etc. »

Cet homme zélé s'efforça principalement de mettre à l'épreuve, par des expériences décisives, l'opinion de ceux qui affirmaient que l'huile versée augmentait de beaucoup le danger des autres bâtiments qui se trouvaient hors de la sphère d'action de l'huile ; et, d'accord avec d'autres marins expérimentés, il conclut que cette opinion n'avait pas assez de fondement. Cependant elle est, ou était du moins, si généralement admise parmi les pêcheurs hollandais, qu'il paraît que c'est à elle qu'on doit attribuer, en grande partie, que cette découverte soit restée dans l'oubli.

Quelques-uns même, se firent un cas de conscience de se sauver au péril de la vie de leurs camarades; tandis que d'autres, moins scrupuleux, se servirent effectivement de ce moyen, mais en firent un profond secret, afin de s'épargner le mépris général.

On fit même accroire qu'il existait des arrêts défendant, sous peine corporelle, de verser de l'huile. Cependant toutes les recherches dans les livres d'ordonnances, ainsi que dans les recueils d'anciennes lois maritimes, ont été infructueuses, de sorte qu'on a lieu de supposer que cette objection est dénuée de fondement (1).

Agge Roskam Kool de Beverwyk, inventeur d'un instrument pour sauver les naufragés, et d'ailleurs assez favorablement connu comme auteur d'un ouvrage maritime (2), y donne aux marins le conseil suivant. « Lorsque le patron » d'un vaisseau naufragé croit qu'une chaloupe lui a été en- » voyée, il doit verser, hors de bord, soit de l'huile de lin » ou de baleine, soit de la poix, quand même ce ne serait » que de la bière, ou toute autre substance graisseuse, » comme de l'eau grasse, à défaut de mieux, afin d'empê- » cher les brisants et de faciliter plus promptement l'ap- » proche de la chaloupe auprès du vaisseau. Mais en ver- » sant cette huile, ou autre substance graisseuse, il faut » qu'on le fasse toujours *au-dessus* de la marée, pour que » si une chaloupe s'approche, elle en puisse profiter. »

Ce même Kool écrivit à M. Mees de Rotterdam qu'étant

---

(1) M. Le Francq van Berkhey, auteur d'une Histoire naturelle de la Hollande, a entre autres soutenu la thèse, que, par l'huile versée d'un navire, le danger pour les autres vaisseaux voguant aux confins de la couche d'huile, devait nécessairement augmenter, et croit même l'avoir démontré physiquement, dans une brochure pleine d'amertume contre M. van Lelyveld, publiée à Leyde en 17... Ses arguments cependant me semblent loin d'être convaincants.

(2) Beschryving en undderrigtingen, behoorende tot de nieuwe platte paskaart der Hollandsche Strauden, tusschen de Maa en Texel, gedrukt te Amsterdam, by *Joannes van Keulen en Zonen*, 1773.

sur le rivage et ayant fait verser de l'huile dans les brisants du côté de la mer, il vit que les brisants furent entièrement aplanis, tandis qu'ils étaient d'une telle vigueur, qu'une chaloupe de la *Norrègue*, qui se trouvait hors de la couche d'huile, fut culbutée, en même temps qu'une autre chaloupe restait parfaitement paisible dans l'huile versée, et atteignit le rivage sans danger. Il ajoute que lorsque les pinques de pêcheurs hollandais sont en danger, pendant une haute mer, d'échouer sur les côtes, on a la coutume de verser de l'huile derrière et aux côtés de ces bâtiments, afin de se garantir contre les vagues; et cette mesure réussit toujours. « Si, » continue-t-il, on verse de l'huile, il faut que ce soit en » petite quantité à la fois: le rayon ne doit pas être plus » gros qu'une pipe à tabac, à sa plus grosse extrémité. Il » faut laisser écouler l'huile du cruchon à travers un bou- » chon, ayant une ouverture de cette grandeur. »

Dans un ouvrage maritime plus moderne ayant pour titre: *Franc. Handleiding tot de Scheeps-bestiering*, publié dans les Pays-Bas en 1823 ou 1824, dont l'auteur est favorablement connu comme marin, on trouve encore l'emploi de l'huile prescrit, pendant une tempête, ayant le vent arrière, pour passer les brisants.

On trouve encore très-digne de remarque l'extrait d'une Lettre de Johan Alexander von Sehkopp, écrite en 1779, à bord du navire *de Hoop*, sur la rivière de Lisbonne, et communiquée par l'amiral Van Kingsbergen. L'écrivain dit que, dans l'espace de cinq ans, il a éprouvé plus de *vingt* fois l'utilité de l'huile versée, pendant des mers impétueuses.

Les navigateurs groënlandais ont de tout temps très-bien connu cette propriété de l'huile; ils craignent les gros brisants beaucoup moins que tout autre navire, parce qu'ils ont toujours à bord une quantité suffisante d'huile.

Il paraît qu'autrefois on la connaissait aussi très-bien en Angleterre; du moins, d'après le docteur Wall, d'Oxford,

il existe une ancienne loi maritime qui ordonne que si, pendant une violente tempête, on est obligé, afin d'alléger le navire, de jeter à la mer une partie de la cargaison, on doit commencer par l'huile qui est à bord. Plus tard cette circonstance semble y être aussi tombée dans l'oubli.

On aura observé, dans la communication de ces différents détails, que la propriété de l'huile, d'apaiser les vagues, appartient aussi, en quelque sorte, à d'autres substances grasses. Franklin avait déjà appris des pêcheurs, que l'eau, derrière un bâtiment cinglant qui a été goudronné récemment, se montre toujours très-calme; ce qui s'accorde parfaitement avec l'observation d'un marin français distingué, communiquée par le baron de Zach dans ses *Correspondances astronomiques* de 1822. Celui-ci, étant alors à Kingston en Jamaïque, se trouvait dans l'impossibilité d'atteindre son vaisseau, aucune barque n'osant l'approcher, à cause du vent impétueux et de la mer irritée. Cependant, à une petite distance de ce vaisseau, était une frégate récemment goudronnée, et ce goudron, se distillant par la chaleur du soleil, et tombant goutte à goutte dans la mer, la rendit tout autour parfaitement paisible et unie, de sorte que deux petites chaloupes, à côté de la frégate, parurent presque immobiles.

De ce même marin, M. de Zach raconte plus loin, qu'étant membre de la *Société humaine,* il fit en 1800 la proposition d'arroser la mer avec de l'huile, au moyen de pompes à feu, afin de sauver les naufragés, « parce que, dit-il, ce n'est qu'alors que les chaloupes peuvent approcher du navire naufragé sans danger d'être écrasées. » Il cite l'exemple d'un bâtiment hollandais, chargé d'huile, qui échoua sur les *Godwin-sands,* et dont l'équipage fut sauvé par un navire de *Deal,* qui cependant ne put approcher du bâtiment qu'après qu'on eut versé une partie de l'huile dans la mer, sans quoi tout l'équipage eût probablement péri. De même M. C.-E.-M. Richter, étant

sur le rivage dans l'île de Porto-Santo, pendant une furieuse tempête dans laquelle le vaisseau danois, commandé par Fedderson, se brisa, eut l'occasion de voir comment, après qu'on eut versé de l'huile, l'équipage fut conduit à terre, dans la chaloupe (1).

Selon lui, l'huile n'était pas en état de rendre la mer parfaitement unie, mais elle était cause que les vagues, qui se seraient jetées sur le rivage comme des brisants, s'amoncelaient à une grande distance vers le rivage, comme de gros rouleaux continus. Les ondes, au lieu de pousser la barque en avant du rivage, et ensuite de se briser par-dessus, la conduisirent chaque fois tellement en avant sur le rivage, que la lame suivante ne pouvait plus l'atteindre; l'équipage profitait alors de cet instant pour quitter la barque, et s'enfuir précipitamment plus en avant sur le rivage.

D'après Richter, les marins avaient la coutume de dire que l'huile faisait *peur* aux vagues.

Le témoignage du capitaine Jacobus Swarth, au service de la compagnie des Indes orientales, de la chambre d'Amsterdam, n'est pas moins intéressant; on le trouve dans une Lettre au docteur Klockner à Amsterdam, communiquée par le professeur Allamand, de Leyde.

En 1740, il vit échouer sur l'île de Gotland un navire hollandais sur un point où il n'y avait point de rivage sablonneux, mais des rochers contre lesquels s'élevaient de gros brisants. On vit le vaisseau se heurter, sans pouvoir porter de secours; mais on remarqua avec étonnement que l'équipage mettait la chaloupe en mer, et ramait en ligne directe vers les rochers, où ils arrivèrent, amarrèrent d'un côté du rocher, et se sauvèrent tout à fait à leur aise, tandis que les spectateurs du rivage s'attendaient à chaque instant

---

(1) Reisen zu wasser und zu lande, in den Sahren 1805-1817. Dresden, 1821, Band. II.

qu'ils seraient engloutis sur les brisants, mais voyant que l'endroit où ils avaient passé était tout aplani et uni, ils s'aperçurent que l'homme sur le devant de la barque avait un cruchon d'huile d'olives qu'il répandait, ce qui fut cause que l'eau devint si unie.

Les habitants de l'archipel indien ont, selon Franklin, de longue main l'habitude de jeter la substance huileuse de vieilles noix de cocos pilées à la mer, afin de garantir leurs navires contre les battures, et Pringle raconte avoir appris des pêcheurs de harengs, sur les côtes de l'Écosse, qu'on peut distinguer les soi-disants bancs ou amas de harengs dans la mer, au calme et à la surface aplanie de l'eau, ce qu'il attribue à la substance huileuse que rendent ces poissons.

D'après le témoignage de Pennant (1), les pêcheurs écossais qui font la chasse aux veaux marins, devinent, d'après la surface unie de la mer, où se trouvent ces animaux, occupés à dévorer quelque poisson huileux; c'est ainsi qu'ils les découvrent.

Le capitaine de vaisseau de la marine hollandaise M. J. Boelen, officier distingué, me communiqua encore avoir souvent observé que pendant une mer agitée, l'eau, en quelques endroits, se montrait tout unie, ce qu'on attribue au frai de certains poissons, ou à quelque liquide huileux répandu par ces animaux. Là où l'on est occupé à achever une baleine, la mer se trouve toujours très-calme.

Ce marin expérimenté connaît aussi fort bien la propriété de l'huile de calmer la mer agitée, et me cita l'exemple d'un navire américain naufragé, dont tout l'équipage fut sauvé au moyen d'huile qu'on avait versée.

Lorsque les violentes tempêtes, dans la nuit du 1er au 2

(1) *Brit. Zoolog.* London, 1776, vol. IV.

septembre de l'année 1833, avaient causé tant de dégàts aux digues marines de la Hollande, et avaient surtout foudroyé de la manière la plus impitoyable la fameuse digue nommée de Westkapel, en Zélande, dont les réparations coûtèrent des sommes énormes, l'idée vint à M. P. Van Griethiuzen, d'Utrecht, de verser de l'huile à quelque distance des digues, dans la mer, afin de prévenir de pareils désastres.

Avec cette intention louable, il écrivit une brochure intéressante ayant pour titre : *Jets of niets of invallende gedachten over mogelyke behœdmidelew tot beveiliging ouzer teedyken eu zee werengen, zegen zware zeestovtengen en golfslagen.* (Pensées fugitives sur les moyens praticables pour garantir nos digues et défenses maritimes contre l'impétuosité des brisants et des battures.) Dans cet écrit il a réuni tout ce qu'il a pu retracer à l'égard de ce sujet, afin de le rappeler à la mémoire de ses compatriotes.

Pour ce qui regarde l'efficacité du moyen qu'il avance, il me semble qu'il n'existe aucun doute raisonnable, et le but patriotique que l'auteur s'en est proposé est, qui ne l'avouera pas? de la plus haute importance. Maintenant, il s'agit seulement de faire l'application la plus efficace de ce moyen, et ici, assurément, se présentent des difficultés qu'il a été impossible de vaincre jusqu'ici; mais combien d'obstacles, en apparence beaucoup plus graves, le génie de l'homme n'a-t-il pas déjà surmontés !

Lorsque, à la publication de sa brochure, l'auteur l'envoya au célèbre professeur feu Moll, d'Utrecht, et que plus tard il apprit son opinion à cet égard, le professeur lui dit : «Le fait que les vagues peuvent être calmées par » l'huile est incontestable, et a déjà été connu depuis fort » longtemps; mais vous êtes le premier qui ait suggéré l'idée » d'en faire l'application à la protection de nos digues ma- » rines contre la fureur des tempêtes; à vous donc en revient

» l'honneur, et vous ne devez jamais abandonner cette
» pensée, qui un jour pourra être réalisée. »

Cet écrivain vigilant ne trouvant, en dépit de tous ses efforts pour être utile, que fort peu d'aide, ne perd cependant pas courage, et s'occupe encore journellement du perfectionnement de ses idées touchant l'importante application projetée de ce phénomène.

Les témoignages de physiciens distingués, d'accord avec l'expérience d'un si grand nombre de navigateurs, seront, j'ose le croire, suffisants pour nous convaincre du fait que l'huile, en certaines circonstances, est en état d'apaiser les vagues de la mer soulevées par le vent.

Il me reste encore à parler d'une autre propriété de ce même fluide, qui, au premier abord, ne semble pas moins paradoxale, et qui, le plus souvent, s'observe simultanément. Lorsqu'on verse de l'huile sur l'eau agitée par le vent, elle la rend non-seulement calme et unie, mais, qui plus est, en quelques endroits parfaitement transparente; elle enlève à la surface tout mirage ou reflet des rayons lumineux, de sorte que les objets sous l'eau peuvent être vus très-distinctement, aussi bien par l'observateur au-dessus de sa surface, que par le plongeur qui s'y trouve au-dessous.

Ce phénomène était déjà connu d'Aristote, de Plutarque et de Pline, et les pêcheurs de différentes nations connaissent parfaitement cette propriété de l'huile, dont ils font une application utile dans leur profession. Ceux de Gibraltar, entre autres, versent une légère quantité d'huile sur l'eau, et de cette manière ils attrappent les grandes huîtres qui se trouvent au fond de la mer. Sur les côtes plus éloignées de la mer d'Espagne et de la Méditerranée, comme parmi les pêcheurs des îles Bermudes, on se sert de ce même moyen. Les pêcheurs de Raguse nomment les endroits de la mer que l'huile a rendus transparents, par lesquels ils peuvent voir au fond, très-naïvement des *fenêtres*. D'après

Van Lelyveld, les pêcheurs de Texel se servent également de ce moyen, et Franklin raconte que les plongeurs sur les côtes de la Méditerranée, ont l'habitude de prendre une certaine quantité d'huile dans la bouche, qu'ils rejettent de temps en temps, pour se procurer plus de lumière sous l'eau, afin de pouvoir mieux distinguer les objets.

Cette propriété de l'huile, quoique fondée sur d'autres principes physiques que sa vertu de calmer les flots, est néanmoins si intimement liée avec elle, qu'il me serait impossible d'omettre l'explication physique de ce phénomène.

La propriété de l'huile de rendre l'eau transparente, s'appuie tout simplement sur la dispersion immédiate de ce liquide en couche mince, sur une grande superficie d'eau.

Si on ne laisse tomber sur l'eau qu'une seule goutte d'huile, on la voit s'étendre subitement de tous côtés, et former une mince pellicule sur l'eau. Les particules d'huile semblent se repousser réciproquement avec une telle force et une telle vitesse, que les corps légers flottant sur l'eau, sont irrésistiblement entraînés dans ce mouvement.

Le savant abbé Mann a cependant déjà observé qu'ici les particules huileuses, en effet, ne se repoussent pas, comme le supposait Franklin, mais que l'extension subite de l'huile se laisse très-bien expliquer par les simples principes hydrostatiques. La goutte d'huile tombant dans l'eau, se relève aussitôt, par sa moindre pesanteur spécifique, au-dessus de sa surface, et y forme une élévation en forme de ménisque, d'où elle découle de tous côtés, d'après les lois de l'équilibre des fluides, et s'étend de cette manière sur l'eau, comme une mince pellicule, d'épaisseur toujours diminuant, jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Si ensuite on laisse tomber une seconde goutte d'huile sur l'eau, déjà recouverte d'une couche huileuse, quelque mince qu'elle soit,

cette seconde goutte d'huile ne s'étendra pas d'elle-même, mais restera en forme de ménisque sur cette première couche, qui, par là, est tant soit peu déprimée, tandis que la lumière incidente s'y réunit dans un foyer.

Cette extension de l'huile se fait avec plus de rapidité encore sur l'eau qui tient en dissolution de la potasse ou de la chaux, et les huiles animales tenaces et visqueuses sont, à ce qu'il paraît, moins propres à cet effet que les huiles végétales, qui sont plus liquides.

Quelques espèces d'huile, telles entre autres l'huile purifiée de lin, d'olives ou de colza, et principalement l'huile de térébenthine, montrent pendant ce phénomène des couleurs prismatiques très-vives. A mesure que la couche d'huile, en s'étendant, diminue en épaisseur, on voit se développer successivement, par réflexion, différents ordres de couleurs, jusqu'à ce qu'enfin, devenue extrêmement mince, elle laisse passer en quelques endroits tous les rayons de la lumière incidente et disparaît ainsi entièrement à la vue. C'est alors qu'a lieu cette transparence complète qui nous occupe maintenant.

Nous sommes redevables au grand Newton du développement des lois d'après lesquelles tous les corps transparents, transformés en plaques minces, décomposent la lumière blanche incidente dans les différentes couleurs. Ces couleurs sont dépendantes de l'épaisseur de ces plaques, du pouvoir réfractif de la substance dont elles sont formées et de l'angle d'incidence de la lumière.

Newton calcula l'épaisseur de ces plaques (pour l'*air*, l'*eau* et le *verre*), où se montrent les différentes couleurs principales sous l'incidence perpendiculaire des rayons de la lumière naturelle, tant par réflexion que par transmission (1). Il divisa ces couleurs, d'après leur éclat et leur

---

(1) Newton, *Optice, ex versione Clarkii.* Laus. et Genève, 1740, p. 175.

pureté, en différents ordres, qui portent encore son nom. Non-seulement il étudia ces couleurs dans la couche mince d'air enfermée entre deux verres, dont l'un était convexe et l'autre plan, où ces couleurs se forment en anneaux concentriques; mais il les étudia principalement dans les bulles de savon, qu'il nous apprit à produire d'une manière propre pour servir à ces expériences.

Un physicien anglais, le docteur Reade (1), a récemment découvert un simple appareil par lequel ces expériences ont reçu une amélioration importante.

En renfermant dans une fiole vide d'air une solution de savon blanc ou vert dans de l'eau distillée, on peut, en la secouant, créer des bulles qui ne sont pas rondes, mais parfaitement planes, et qui durent des heures, quelquefois des jours entiers sans se crever.

Aussitôt que ces lames d'eau planes, qui s'étendent quelquefois horizontalement sur toute la largeur de la fiole, en devenant de plus en plus minces, à cause de l'eau qui découle le long des parois, ont suffisamment diminué en épaisseur, on voit les plus belles couleurs se développer en bandeaux ou en raies, selon l'ordre de succession des anneaux colorés de Newton; et lorsque la lame d'eau ne montre plus de couleurs, on peut, en inclinant avec prudence la fiole et en abreuvant de cette manière la lame de temps en temps d'eau de savon, rappeler à son gré toutes les couleurs et répéter les expériences, avec la même lame d'eau, aussi souvent qu'on le désire (2).

Tandis que les bulles d'eau de savon, formées de la manière ordinaire, crèvent bientôt lorsque l'air qu'elles contiennent est dilaté par la chaleur, on peut réchauffer cette

---

(1) *London and Edimb. philos. Magazine and Journal of Science*, tome XI, page 375. « On a permanent soap-bubble. »

(2) Plusieurs expériences tentées avec cet appareil, m'ont fait supposer que les couleurs ne sont pas tant formées par les lames d'eau que par une très-légère membrane graisseuse, étendue à leur surface.

fiole à volonté, sans que les bulles qu'elle contient dans le vide pneumatique soient détruites. L'inventeur anglais a donné à ces bulles l'épithète de *permanentes;* cependant, comme elles disparaissent après un espace de temps plus ou moins long, elles ne méritent pas entièrement cette dénomination.

Lorsque ces lames d'eau transparentes, en diminuant peu à peu d'épaisseur, ont donné, par réflexion, toutes les superbes couleurs des anneaux de Newton, et qu'à la fin elles sont devenues excessivement minces, on remarque qu'elles ne réfléchissent plus ni lumière, ni couleurs du tout, mais laissent passer les rayons lumineux en totalité.

Des points, comme des taches noires foncées, se montrent alors sur les bulles ordinaires, quand elles sont sur le point de crever, et ne durent ainsi qu'un très-court espace de temps; tandis que, dans le vide pneumatique de la fiole, on peut les observer de la manière la plus facile aussi longtemps qu'on le désire (1).

C'est ici que nous trouvons l'explication du phénomène en question.

Dès que la pellicule d'huile qui s'étend sur la surface de l'eau est devenue en partie si mince qu'elle ne réfléchit plus de lumière du tout, mais la laisse pénétrer en entier, le moment est venu où l'eau présente ce degré de transparence, dont, à ce que nous avons vu, les pêcheurs se servent pour épier leur proie.

La cause principale pour laquelle nous ne pouvons pas nettement distinguer les objets dans la profondeur de l'eau

---

(1) Plus tard on a trouvé en Amérique le moyen de former des bulles colorées d'un mélange de résine fondue avec de l'huile de lin, qui durcies, pourraient, dans toute la force du mot, se nommer *permanentes.* L'expérience m'a cependant prouvé que la chose n'est pas si facile, puisque, en dépit de nombreuses tentatives, je n'ai encore pu réussir à former de pareilles bulles *permanentes.*

consiste dans le mirage de sa surface : une grande partie des rayons de la lumière incidente est réfléchie par elle, et ne saurait ainsi servir à éclairer les objets qui se trouvent au-dessous de l'eau, pour les rendre visibles. Or, dès que la pellicule d'huile sur la surface de l'eau est devenue si mince qu'elle ne réfléchit plus de lumière, mais laisse passer tous les rayons, cet obstacle n'existe plus. Presque tous les rayons de la lumière incidente servent, dans ce cas, à éclairer les objets sous l'eau et à les rendre visibles.

L'explication physique de cette propriété que possède l'huile, de rendre l'eau transparente, ne laisse, il me semble, rien à désirer. Quoique évidemment en rapport intime avec le phénomène principal formant le sujet de ce Mémoire, vu qu'on trouve dans la très-légère épaisseur de la membrane d'huile, qui peut devenir si mince, qu'elle ne réfléchisse plus de lumière du tout, et qui s'étend, avec la plus grande vitesse, sur la surface de l'eau, l'explication de cette circonstance singulière, qu'on n'a besoin pour apaiser les flots que de très-petites quantités d'huile, il ne sera cependant pas si facile de donner une explication satisfaisante du phénomène principal.

Quelques physiciens ont cru voir un rapport entre ce phénomène et celui que produisent des corps légers flottant sur la surface des liquides, ce qui est très-bien connu de tous ceux qui portent des vases ouverts remplis d'eau ou d'autres liquides ; ils laissent flotter une petite planchette ou tout autre corps léger sur le liquide, et par ce simple moyen ils empêchent que, par le mouvement brusque des vases, il ne s'opère aucun rejaillissement.

Achard (1), entre autres, était tellement prévenu en faveur de cette idée, qu'il proposa, au lieu de verser de l'huile,

---

(1) Sammlung physicalischer und chemischer Abhandlungen. Band I. Berlin, 1784.

de laisser flotter des tonneaux vides ou toute autre charpente légère autour du vaisseau, afin de le garantir contre les battures et les brisants.

Il suffira de quelques mots pour démontrer la frivolité de cette opinion.

Une petite planche flottante dans un seau, sur quelque liquide, et recouvrant une partie de sa surface, empêche la formation de petites vagues rejaillissantes, à ce qui me paraît, tout simplement par son inflexibilité. Ni par des secousses à courts intervalles, ni par un mouvement oscillatoire du seau, il ne peut se former de petites vagues rejaillissantes, parce que la planchette, étant sur toute sa face inférieure en adhérence avec le liquide et y restant attachée, ne peut se plier ni prendre une forme ondoyante. De quelque manière que le seau soit secoué, tout le mouvement du liquide à sa surface se borne nécessairement à la formation d'une seule grande vague par laquelle la planchette peut être mise, à la vérité, dans un mouvement oscillatoire, mais ne saurait occasionner aucun rejaillissement.

Puisque la mince membrane d'huile, qui comme nous venons de le voir, suffit pour apaiser les vagues, est très-souple, et peut facilement prendre toutes les formes des ondes, il me semble évident que son effet ne peut nullement être comparé avec celui d'une planchette inflexible, flottante sur le liquide. Il est plus que probable que les corps flottants autour d'un bâtiment, pendant une violente tempête, comme le propose Achard, lui causeraient du dommage, au lieu de le garantir.

Une autre explication du phénomène en question, proposée par quelques physiciens, paraissait, au premier abord, avoir plus de vraisemblance. Ils s'imaginaient de retrouver le même phénomène dans l'ondulation d'une surface d'eau recouverte d'une couche épaisse d'huile, et croyaient d'ail-

et inattendus ont lieu, il me paraît cependant qu'elles ne sont en aucun rapport direct avec le sujet présent. Il nous faudra donc, d'après mon opinion, chercher l'explication de la singulière propriété, que possède une légère couche d'huile, de calmer l'eau agitée par le vent, dans une voie tout à fait différente.

Le philosophe grec Aristote (ce qui est assez curieux) semble déjà avoir mieux approfondi la question que maints savants physiciens modernes, même de nos jours, lorsque, d'après le récit de Plutarque, il énonce cette opinion, que la cause du phénomène pourrait bien se trouver dans ce que le vent, glissant à la surface de l'eau huilée, n'y a aucune prise pour créer des vagues.

En effet la clef du mystère paraît devoir être cherchée dans cette simple circonstance, et le spirituel Franklin, qui s'occupa si longtemps exclusivement de ces phénomènes, et qui les étudia sous des circonstances diverses, ainsi que le physicien allemand Weber (1), partagent cette opinion. Entre l'air et l'eau une adhésion, une certaine affinité naturelle a lieu. L'eau suce avidement l'air avec lequel elle vient en contact, de manière qu'on ne peut l'en chasser qu'avec difficulté. De là, lorsque, pendant un vent plus ou moins fort, un courant d'air passe sur la superficie de l'eau, l'air, s'attachant pour ainsi dire aux particules d'eau, fait rider la surface unie en forme de petites vagues, qui, par un vent continu, croissent toujours et constituent bientôt de grosses vagues (2).

Les huiles, comme les autres substances grasses en gé-

---

(1) *Webers Wellenlehre*, etc. Leipzig, 1825, p. 67 et 68.

(2) Le capitaine de la marine hollandaise M. J. Boelen me communiqua encore à ce sujet un fait intéressant qu'il avait été souvent dans le cas d'observer, savoir, que la mer, pendant un temps beau et serein, s'élève à une plus grande hauteur que pendant un temps couvert et brumeux, d'après quoi on devrait conclure qu'un air sec exerce plus d'adhérence sur l'eau qu'un air chargé d'humidité.

néral, ne se laissent pas facilement mêler avec l'eau, mais s'étendent avec rapidité comme une membrane mince, légère et fort mobile sur sa surface. De cette manière, la force, ou le choc oblique du vent, ne peut plus faire rider cette surface; elle ne peut plus concourir à former de petites vagues, qui peu à peu croissent en grandeur; mais cette force est employée, en majeure partie, à faire avancer et amincir la couche d'huile sur la surface de l'eau.

Par cette membrane, l'eau paraît entièrement soustraite à l'influence du vent; et lorsqu'elle est tellement amincie qu'elle cesse de réfléchir la lumière, elle paraît encore être suffisante pour garantir l'eau contre l'influence du vent, autant que sa liaison reste conservée (1). Il faut donc, pour atteindre le but proposé, verser l'huile non au-*dessous*, mais au-*dessus* du vent, puisque alors le courant d'air trouve toujours une nouvelle provision d'huile pour l'étendre sur la surface de l'eau, de sorte que la pellicule d'huile ne se brise pas, mais persiste à former une membrane continue et intacte.

D'après cette supposition, on conçoit aisément comment l'huile versée, même par un vent assez fort, peut empêcher la formation des premières vagues menues, qu'on doit considérer comme les rudiments des grosses vagues. Mais des

---

(1) En prenant pour l'indice de réfraction de l'huile de colza 1,475, un simple calcul, d'après la table de Newton, donne pour l'épaisseur de la pellicule d'huile qui ne réfléchit plus de lumière, et où se forment les taches noires les plus foncées, $0^{m},0000861$.

Il ne faudra assurément que fort peu de force pour rompre la liaison de cette pellicule d'huile excessivement mince; mais, en supposant même qu'elle ait une double épaisseur, c'est-à-dire de $0^{m},0000722$, en quel cas sa liaison sera sans doute suffisante pour garantir toute la surface de l'eau de l'influence du vent, on pourra encore, de cette manière, couvrir une superficie d'eau de 5807 hectares, ou 58,070 mètres carrés avec *un* seul litre d'huile!

On voit, d'après ce calcul, qu'il ne faut que fort peu d'huile pour apaiser les vagues écumantes sur une très-grande étendue d'eau, ce qui semble constituer une des plus singulières circonstances de ce phénomène, et paraît tout à fait paradoxal!

renseignements dignes de foi, ainsi que nous l'avons vu, ne se bornent pas à établir cet effet efficace de l'huile, ils vont beaucoup plus loin, quand ils nous assurent que, lors même que les vagues sont tellement accrues par le vent, qu'elles menacent les vaisseaux, comme de véritables brisants, leur fureur est bientôt domptée par l'huile, et qu'elles paraissent comme affaissées sous un grand poids.

Il faut avouer que, pour ce qui regarde surtout le premier de ces deux points, il reste encore beaucoup d'obscurité, et que, d'après l'état actuel de nos connaissances, la question est difficile. Des considérations générales, déduites de recherches et d'observations à l'égard des vagues et de leur formation, répandent peut-être quelque lumière sur ce sujet, mais elles ne l'éclaircissent pas complétement.

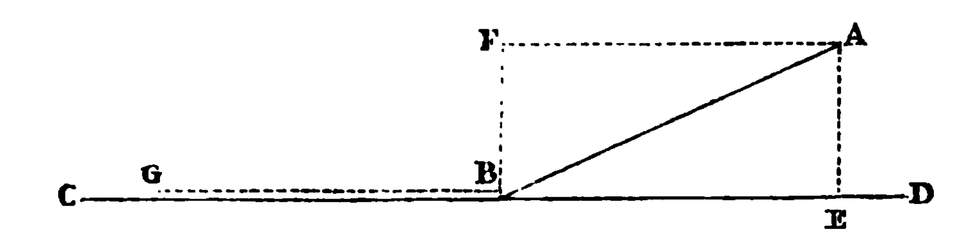
Si l'on observe, ainsi que Franklin l'a déjà remarqué, pendant un vent fort, les grandes vagues, on découvre que leur surface est couverte d'un nombre infini de rides ou de petites vagues. C'est à ces petites vagues qui, comme nous venons de le voir, doivent leur origine à l'adhésion de l'air et de l'eau, qu'il faut principalement attribuer que les grosses vagues continuent à grossir par un vent continu, jusqu'à ce que, élevées comme des brisants, elles menacent tout à l'entour d'elles de mort et de destruction.

Dès que ces vagues sont couvertes d'une membrane d'huile, l'adhésion exercée, en des circonstances ordinaires, par l'air sur l'eau, cesse; il ne se forme plus de rides sur les vagues, leur surface devient parfaitement lisse, et tandis que, de cette manière, la cause principale de l'accroissement des vagues a cessé, on conçoit aisément que, après un espace de temps plus ou moins long, elles finissent par diminuer en grandeur.

Il reste cependant encore à expliquer comment l'huile versée peut opérer ainsi momentanément sur une lame déjà fort élevée qui, se recourbant, menace le bâtiment, comme nous l'apprennent les renseignements de quelques

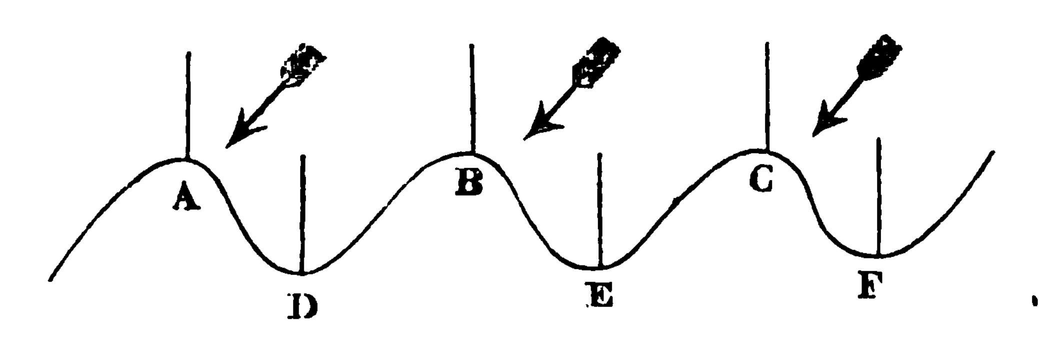
marins, et surtout le récit naïf du batelier Izak Kalisraar de Naardingen.

Le fait observé que les vagues, après que l'huile a été versée, paraissent comme affaissées par un certain poids, se laisse en quelque sorte démontrer par un examen précis et par la décomposition de la force du vent, agissant obliquement sur les vagues, lorsqu'elles sont recouvertes d'huile.



Soit AB la force du vent, agissant, sous une direction oblique, sur la surface CD de l'eau. Cette force AB peut être décomposée entre deux autres forces rectangulaires, savoir, en une force FB, qui agit perpendiculairement, et en une autre force BG = BE, agissant horizontalement à la surface de l'eau.

Lorsque cette surface est recouverte d'une légère membrane d'huile, excessivement mobile, la composante horizontale de la force du vent, opérant selon BG, ne se fait pas sentir sur les particules d'eau, elle sert seulement à amincir de plus en plus la couche d'huile, en même temps qu'elle la pousse et la fait mouvoir dans la direction de B à C; tandis que la composante verticale de la force du vent, FB, doit concourir immédiatement à l'abaissement des vagues, ou du moins à empêcher qu'elles ne croissent. On va peut-être m'objecter que cette composante verticale, tandis qu'elle opère également sur les *sommets* A, B, C, et dans



Recherches thermochimiques (1);

PAR M. HESS.

(Lu le 16 octobre 1840 à l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg.)

78. Outre la question que nous venons de discuter sur la constitution du sulfate acide de potasse, il en est une autre que je crois ici à sa place : c'est de savoir si les acides oxygénés, qui se trouvent à l'état d'hydrate, doivent être considérés comme des hydracides. D'après cette théorie que l'on doit à Davy, et que Dulong a le premier étendue à la constitution d'un acide organique, l'acide sulfurique $\dot{H}\dddot{S}$ devient $H^2 + \ddddot{S}$, et le sulfate de potasse $K + \ddddot{S}$ au lieu de $\dot{K} + \dddot{S}$. Il serait fort inutile de m'étendre sur ces deux alternatives ; on leur donne toute l'attention qu'elles méritent dans tous les bons traités de chimie. Tous les auteurs de premier ordre s'accordent, après avoir épuisé toutes les raisons pour et contre, à considérer la question comme non décidée ; mais tous, en même temps, s'accordent à trouver la formule $\dot{K} + \dddot{S}$ comme ayant pour elle les analogies les plus générales.

Voyons donc si l'étude de l'interposition du calorique ne peut nous amener à la solution d'un problème si souvent et si vainement tentée.

79. D'après ce qui a été dit dans les paragraphes précédents, il est évident qu'une condition essentielle est de connaître la quantité de chaleur déplacée par chaque atome pondérable qui vient se ranger comme partie constituante d'un composé quelconque. Comme les difficultés de l'expérience ne sont pas les mêmes pour tous les composés, il faut choisir ceux qui sont les plus traitables. Il paraît indiffé-

(1) Suite du Mémoire imprimé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, page 80; 3e série, t. III, page 211.

rent pour la science que la question puisse être décidée pour le sulfate d'eau ou pour le sulfate de potasse. Mais comme le sulfate d'eau nous fournit plus d'éléments thermiques connus, c'est celui que je choisis de préférence. Les deux alternatives seraient donc de savoir si ce sulfate est composé comme $\dot{H} + \dddot{S}$ ou comme $\overline{H} + \ddddot{S}$. Admettons d'abord que la somme des quantités de calorique dégagé sera la même dans les deux cas; la question se réduira donc à connaître sa distribution, et, quant à la somme, elle sera évidemment composée : 1° de la chaleur dégagée par l'oxydation de l'hydrogène pour former l'eau; 2° de la chaleur déplacée par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau; 3° de la chaleur dégagée par l'oxydation du soufre ou la formation de l'acide sulfurique.

80. Quant à la chaleur dégagée par la formation de l'eau, elle peut être considérée comme à peu près connue. Dulong avait trouvé qu'un litre d'oxygène, pris à 0° et à $0^m,76$ de pression, fournissait 6213 unités de chaleur (c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour élever de 1° cent. 6213 grammes d'eau). J'ai trouvé pour la même quantité de gaz, en moyenne de cinq expériences, 6229,2. En rapportant cette quantité de chaleur à 1 gramme d'oxygène, que nous prendrons pour l'expression d'un atome, nous aurons 4337 et 4356. Admettons 4350.

81. Nous avons vu antérieurement que l'acide sulfurique anhydre dégageait, avec le premier atome d'eau, 310 de chaleur pour une unité d'acide anhydre; mais l'équivalent d'acide sulfurique est 5,01, celui de l'oxygène étant 1. Donc, en rapportant la chaleur indiquée à 1 gramme d'oxygène, nous aurons 1550.

82. La quantité de chaleur dégagée par l'oxydation du soufre est autrement difficile à connaître. Je crus d'abord y parvenir sans difficultés. Dulong avait trouvé (1) que

(1) *Compte rendu*, etc., t. VII, p. 876.

1 gramme de soufre, transformé en acide sulfurique anhydre, fournissait, en moyenne de trois expériences, 2601 de chaleur; il n'y avait donc qu'à doubler ce nombre pour avoir la chaleur due à la formation d'un équivalent d'acide sulfurique; mais alors c'était la somme de la chaleur due à trois équivalents d'oxygène. Pour savoir quelle était la partie de cette somme due à chacun des équivalents d'oxygène, je crus devoir essayer d'abord la chaleur due à la formation de l'acide sulfureux. Mais lorsque je voulus opérer la combustion du soufre dans l'intérieur d'un calorimètre (1) au moyen du courant d'air, je ne pus y parvenir. J'ajoutai donc assez d'oxygène à l'air pour entretenir la combustion sans qu'il se formât de l'acide sulfurique. J'obtins pour 1 gramme de soufre dans trois expériences :

1.	2744,3.	Dulong.	2719,5.
2.	2532.		2452.
3.	2437.		2632.

On voit bien que ces nombres varient dans les mêmes limites. Je crus d'abord qu'il s'était formé de l'acide sulfurique. Je fis donc la seconde expérience, faisant traverser aux produits de la combustion, avec l'excédant de l'air, une suite de dix condensateurs à demi remplis d'eau. Il est évident que tout, ou au moins la majeure partie de l'acide sulfurique qui aurait pu se former par la combustion, aurait dû se trouver dans l'eau du premier condensateur; mais celle-ci ne contenait pas plus d'acide sulfurique que l'eau du dernier condensateur, c'est-à-dire qu'elle n'en contenait qu'une trace, car le chlorure barytique y produisait un précipité soluble dans les acides, sauf une trace de sulfate insoluble. Je repris donc l'expérience avec de l'oxygène pur, et j'obtins tout à fait le même résultat, c'est-à-dire

---

(1) D'une construction semblable à celui de Dulong et dont le principe fut, à ma connaissance, indiqué pour la première fois par J. Watt. *Crell's Annalen*, 1786, t. I, p. 138.

que cette combustion ne produit que de l'acide sulfureux. Nous avons donc, pour la production d'un équivalent d'acide sulfureux, 5202.

83. J'ai fait plusieurs essais infructueux pour parvenir à la connaissance de la quantité de chaleur dégagée par le troisième atome d'oxygène dans l'acide sulfurique. Je n'en parlerai que sommairement. L'acide sulfureux exerce une action instantanée sur l'acide nitrique ; l'action est violente, on est obligé de la modérer en étendant l'acide nitrique jusqu'à un certain degré. J'ai dû abandonner ce procédé, 1° parce que, pour une quantité assez considérable d'acide nitrique, il faut opérer pendant un temps trop long, ce qui rend les indications du calorimètre incertaines, les corrections à apporter devenant trop considérables ; 2° supposant même que l'on obtienne des nombres qui s'accordent parfaitement entre eux, ils ne seront de quelque valeur que quand on connaîtra parfaitement la constitution thermochimique de l'acide nitrique, et nous n'en sommes pas encore là.

L'acide sulfureux convertit le suroxyde plombique ($\ddot{P}b$) instantanément en sulfate de plomb. Pour déduire de cette donnée le nombre cherché, il faut connaître la quantité de chaleur due à la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb, et ensuite la quantité de chaleur dégagée par le second atome d'oxygène dans la formation de l'oxyde pur. La première de ces données n'est pas très-difficile à obtenir ; c'est la seconde qui me manquait. Un autre moyen à essayer était la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'acide sulfureux avec l'oxygène ; mais une détonation survenue à l'un de mes gazomètres me força d'interrompre cette poursuite, afin de la reprendre après avoir fait subir quelques modifications aux appareils.

84. Pour le moment bornons-nous donc à une supposition. Il est évident qu'il serait absurde d'admettre que le

dernier atome dégage plus de chaleur que le premier ou le second; il est vraisemblable qu'il en dégage moins; mais supposons même que les trois atomes dégagent la même quantité de chaleur, nous aurons pour la somme de chaleur dégagée :

Chaleur due à la combinaison

de $S + 2O$	5202
de $SO^2 + O$	2601
de $H^2 + O$	4350
de $\dot{H} + \dddot{S}$	1550
	13703

Voyons maintenant la distribution de la chaleur dans l'hypothèse que la composition de l'acide soit représentée par la formule $H + \ddddot{S}$. Ici j'admettrai encore que les quatre atomes dégagent chacun la même quantité de chaleur et que la somme reste constante, nous aurons :

Chaleur due à la combinaison

de $S + 2O$	5202
de $SO^2 + O$	2601
de $SO^3 + O$	2601
de $SO^4 + H$	3298
	13703

Nous voyons que, même en admettant la supposition si peu vraisemblable de l'égalité de chaleur dégagée par chacun des quatre atomes d'oxygène, qu'alors même cette formule nous conduit à une absurdité manifeste, qui serait de supposer que l'hydrogène se trouverait en présence de $\ddddot{S}$ avec une affinité plus forte que celle qui lie entre eux les éléments de cette substance hypothétique, et que, malgré cette grande différence, l'oxygène persisterait à se trouver uni à l'acide sulfurique anhydre ($\dddot{S}$), et ne passerait pas à

l'hydrogène ($\bar{H}$), quoiqu'il dégage 4350 de chaleur avec ce dernier et seulement 2601 avec $\overset{\cdots}{S}$.

Pour bien concevoir l'impossibilité d'admettre cette hypothèse, il suffit de songer à la facilité avec laquelle l'hydrogène, qui se trouve déjà combiné (c'est-à-dire qui a perdu une partie de son calorique), enlève de l'oxygène à l'acide sulfurique. Il suffit, par exemple, de faire arriver de l'hydrogène sulfuré dans un tube humecté par l'acide sulfurique hydraté ($\dot{H}\overset{\cdots}{S}$), pour qu'à l'instant même l'action se manifeste par un dépôt de soufre dont la source ne saurait être douteuse; presqu'au même instant vous sentez une odeur très-forte d'acide sulfureux qui se dégage à l'autre extrémité du tube. M. A. Vogel indique même que cette action ne cesse que quand l'acide se trouve étendu de 3 atomes d'eau (*Handbuch der theoretischen Chemie von Leopold Gmelin.* 1827; tom. I, p. 318). Il y a plus : on cite même que l'hydrogène sulfuré enlève de l'oxygène à l'acide sulfureux.

Les difficultés deviendraient encore plus grandes si l'on supposait le potassium en présence de $\overset{\cdots}{S}$. Le potassium dégageant avec l'oxygène beaucoup plus de chaleur que l'hydrogène, il faudrait supposer que la combinaison $\overset{\cdots}{S}$ persiste en sa présence, tandis que nous savons que $\dot{K}\overset{\cdots}{S}$ cède de l'oxygène au potassium.

Il ne resterait donc aux défenseurs de la théorie qui considère les acides hydratés comme des hydracides, qu'une seule hypothèse : c'est que la somme du calorique dégagé ne fût pas constante. Si l'on y réfléchit un peu, on voit bientôt que cela se réduit à dire que les éléments conservent dans ces combinaisons une partie de leur calorique que nous supposons devoir être dégagée. Mais comme ceci ne peut être admis que pour des composés d'une constitution peu stable, et qui passent facilement à un autre groupement, avec dégagement de chaleur, je crois que le défen-

seur le plus partial de la théorie des hydracides reculerait devant l'application de cette hypothèse au sulfate de potasse.

On voit, par ce qui vient d'être dit, que toute considération puisée dans une autre branche de la science, et qui amènerait à admettre la formule $\dot{K}\dddot{S}$ (*Oxysulphion of potassium, Daniell; Sulphatoxydes, Graham*), amène à un résultat absurde et repose, par conséquent, ou dans le principe ou dans son application, sur des conclusions fausses.

85. Il a paru, dans ces derniers temps, un travail fort remarquable par M. Daniell (*F. Daniell on the electrolysis of secondary compounds. Philosophical transactions,* 1839, p. 99, et 1840, p. 209). Dans ce travail, que je regarde comme un modèle d'impartialité scientifique, M. Daniell étudie, au moyen d'une pile constante, l'action du courant voltaïque sur des dissolutions salines. Il interposa dans le circuit deux appareils à décomposition, dont l'un était un voltaïmètre simple contenant de l'acide sulfurique, l'autre un voltaïmètre séparé en deux compartiments, communiquant entre eux par un tube recourbé, et remplis d'une dissolution saline. L'auteur trouva que les deux voltaïmètres fournissaient la même quantité de gaz, c'est-à-dire que la quantité d'eau décomposée dans chacun d'eux était la même. Mais en soutirant la dissolution saline qui se trouvait dans chacun des compartiments du voltaïmètre à séparation, il trouva qu'il y avait eu décomposition du sel et transport de ses éléments. La quantité d'acide transportée à la zincode était équivalente (ou à peu près) à la quantité d'oxygène dégagée, et la quantité de base transportée à la platinode était l'équivalent de l'hydrogène dégagé. Pour s'éclaircir sur cette expérience, l'auteur remplace le voltaïmètre simple par un tube de verre contenant du chlorure de plomb maintenu fondu. Il se déposa du plomb à la

platinode, tandis que le chlore se dégagea à la zincode qui était armée en plombagine. La quantité de plomb déposée se trouva être l'équivalent du gaz hydrogène dégagé dans le voltaïmètre à compartiments qui contenait la dissolution saline.

De ces expériences on conclut que, comme la même force, en agissant dans les mêmes circonstances, ne peut produire un effet simple sur un point et un effet double sur l'autre, l'apparition du gaz, dans le voltaïmètre à compartiments, n'était due qu'à une action secondaire, et qui ne pouvait être expliquée que de la manière suivante : le sulfate de potasse est proprement $K + \dddot{S}$. Le courant transporte K à la platinode, où il décompose l'eau et en dégage l'hydrogène, et $\ddddot{S}$ à la zincode, où se forme de l'acide sulfurique hydraté avec dégagement d'oxygène. Ce résultat, comme on le voit, se trouve en contradiction manifeste avec celui auquel on est amené par la thermochimie. C'est ce qui me force à examiner de plus près sa validité.

86. Il est évident que la conclusion que je viens de citer n'est admissible que dans la supposition que le voltaïmètre fournisse une mesure absolue de l'action du courant voltaïque. Non-seulement rien, à ma connaissance, n'autorise à cette supposition, mais il y a même plus, elle repose elle-même sur une autre hypothèse bien plus grave encore : c'est que *la force qui tient réunis les éléments d'un corps composé quelconque est absolument égale à la force qui tient réunis les éléments d'un électrolyte simple.*

Il y a là une pétition de principe.

Si l'hypothèse admise ainsi pour base de tout le système était vraisemblable, on pourrait encore se faire illusion; mais elle a contre elle toutes les analogies de la chimie. Nous ne savons presque rien encore sur l'affinité, mais s'il nous est permis de tirer une seule conclusion de tous les faits qui s'y rapportent, c'est que très-certainement son ac-

tion ne s'exerce pas au même degré entre toutes les substances.

La conséquence nécessaire de ceci est que toutes les expériences que l'on a alléguées comme des preuves subiront une interprétation très-différente de celle qu'on leur a déjà fait subir. Je ne choisirai qu'un seul exemple, les mêmes expériences de M. Daniell que je viens de citer. Le même courant fournit dans un des appareils 1 atome de plomb et 1 atome de chlore, dans l'autre 1 atome d'hydrogène, 1 atome d'oxygène, plus 1 atome de potasse et 1 atome d'acide sulfurique. Voilà donc 2 atomes d'un côté et 4 de l'autre, et l'on assure que 2 et 4 font une égalité! Pour justifier cette assertion, on dit que l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène sont des produits secondaires. Il est évident que c'est dans cette expression *produit secondaire* que siége le mot de l'énigme. On le prend dans une signification que la chimie n'admet point. Supposons, pour ne rien laisser de vague, que le chlorure de plomb fût un sel parfaitement soluble dans l'éther ou dans tel autre liquide que l'action du courant ne décomposerait pas. Il se dépose du plomb, et le chlore mis en liberté est absorbé par le liquide; au lieu de chlore il se dégage un volume égal d'acide hydrochlorique. Ici l'on dirait avec raison: l'acide hydrochlorique est un produit secondaire. Mais observez bien que le produit secondaire ne s'est pas formé pour rien; la moitié du chlore est restée dans le liquide et en a déplacé un volume égal d'hydrogène. La somme des éléments dégagés, mis en liberté, reste absolument la même : il n'y a eu que substitution. Si la force que nous avons supposée ne pouvoir dégager que 2 atomes a exercé toute son action, elle ne dégagera en aucune façon 4 atomes. C'est ainsi que la chimie entend une action secondaire; elle admet une transformation, mais non un doublement d'action qui serait en opposition avec les principes les mieux établis de la théorie des équivalents.

87. Si quelques-uns de mes lecteurs pouvaient encore, pour ne pas avoir bien apprécié toute l'importance de la belle théorie des substitutions que nous devons à M. Dumas, conserver des doutes sur la validité de mon argumentation et en appeler à cette théorie, comme cela a été fait, je leur ferais observer que, de sa nature même, la théorie des substitutions rentre dans celle des équivalents et ne peut jamais se trouver en opposition avec celle-ci. Mais revenons au Mémoire de M. Daniell.

Cet habile observateur, qui n'a rien négligé pour s'éclairer, cite qu'un thermomètre plongeant dans le voltaïmètre à compartiment où s'opérait la composition du sel, indiquait une température de 130° F. (54°,4 cent.); tandis qu'un thermomètre plongeant dans le voltaïmètre simple n'indiquait qu'une température de 67° F. (19°,4 cent.) Que l'on se souvienne maintenant des conséquences nécessaires de mes recherches thermochimiques, et l'on verra que la mise en liberté de l'acide sulfurique d'un côté et de la potasse de l'autre ne pouvait pas s'opérer sans qu'il y ait eu combinaison avec une quantité déterminée de calorique, qui par là même était rendue insensible à l'observation. Il en résulte que le dégagement de chaleur était encore au-dessous du dégagement réel. Il est donc de toute évidence que *la somme d'action exercée* n'était pas la même dans les deux appareils.

88. Une conséquence nécessaire de ce résultat est qu'une partie du courant traversait l'un des appareils, sans y produire d'action sensible. Ce résultat est confirmé par les premières expériences de M. Faraday, qui trouva que la décomposition ne commençait que quand le courant avait acquis un certain degré d'intensité, et bien d'autres encore que cet auteur célèbre interprète autrement. Tant qu'on ne peut reprocher à un auteur qu'une pétition de principes, il y a pour lui une alternative, celle d'avoir pressenti la vérité. Mais dès que ses conclusions se trouvent en opposition

avec d'autres faits, il faut soumettre les premières à un examen scrupuleux. Les expériences de notre collègue M. Jacobi (*Bulletin scientifique*, tome V, p. 353), qui établissent une relation entre la déviation de l'aiguille aimantée et la quantité de gaz fournie par le voltaïmètre, ne perdent par-là rien de leur prix ; mais elles n'offrent pas plus une mesure absolue que le voltaïmètre, qui n'est (si tant est qu'on veuille me passer une comparaison) pas autre chose pour le courant qu'un thermomètre pour la chaleur ; il indique la température, mais non la quantité absolue de chaleur.

On concevra, j'espère, facilement que mon but n'est nullement de poursuivre une matière dont se sont emparées des mains si habiles, et qu'il me suffisait d'indiquer les raisons pour lesquelles je ne puis admettre comme valable la conclusion que l'on a cru pouvoir étendre à la constitution des sels, et qui sont en contradiction avec le résultat des recherches thermochimiques dont je m'occupe.

89. J'avais trouvé antérieurement, § 12, que quand l'acide sulfurique de la composition indiquée par la formule, était combiné avec un nombre d'atomes indiqués de même, qu'alors le rapport des quantités de chaleur dégagée pouvait être exprimé comme il suit, par les chiffres placés en regard.

$$\dddot{S} + \dot{H} \ldots\ 8,$$
$$\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H} \ldots\ 2,$$
$$\dddot{S}\,\dot{H}^2 + \dot{H} \ldots\ 1,$$
$$\dddot{S}\,\dot{H}^3 + \dot{H}^3 \ldots\ 1,$$
$$\dddot{S}\,\dot{H}^6 + \dot{H}^x \ldots\ 1.$$

On voit par-là que le troisième atome d'eau ajoutée dégage une unité de chaleur. Mais cette unité pour laquelle nous avions antérieurement trouvé le nombre 38,9, comment se comporte-t-elle quand on continue à étendre l'a-

cide? Nous voyons qu'il faut encore juste 3 atomes d'eau pour dégager cette quantité de chaleur, en nous servant de l'acide $\dot{\ddot{S}}\,\dot{H}^3$. Il s'agissait de savoir combien en dégage le quatrième, le cinquième, le sixième atome d'eau. On aurait pu supposer d'abord que le quatrième atome dégage la moitié de la quantité que dégage le troisième, et ainsi de suite pour les autres ; mais la limite fixe des 3 atomes d'eau pour l'unité ou pour 38,9 de chaleur prouve bien qu'il ne peut en être ainsi. Il n'y avait donc que l'expérience qui pût décider la question. Cependant la quantité de chaleur devenant très-faible, les incertitudes de l'expérience augmentent dans la même proportion que le chiffre diminue. J'ai obtenu :

	Dans le calorimètre.		Par la méthode des mélanges.
	21,8		21,44
	21,2		20,48
	20,08		21,20
Moyenne	21,02	Moyenne	21,04

Il n'est guère vraisemblable que ce chiffre s'écarte beaucoup de la vérité. Mais comment l'interpréter? Faut-il supposer que ce soit $\frac{1}{2}$, alors l'unité serait 42, nombre évidemment trop fort. En continuant la même recherche pour le cinquième et le sixième atome, j'obtenais des nombres dont je ne puis pas me rendre un compte plus net ; mais comme le dégagement de chaleur devient trop faible pour donner de bons résultats par la méthode usitée, abandonnons cette recherche pour le moment et arrêtons-nous au quatrième atome d'eau. Il se rapproche assez de la moitié pour supposer que la différence était due à des fautes d'observation. Mais de quel côté étaient les fautes?

Il était naturel de songer que le chiffre 38,9 étant déterminé sur toute la quantité de chaleur que peut fournir l'acide, pouvait être trop faible, parce que l'observation por-

tait sur des élévations de température plus grandes et qu'on pouvait bien supposer que toute perte n'avait pu être évitée. Je crus donc nécessaire de revoir ce nombre. Antérieurement j'avais préparé et essayé successivement les acides $\dot{H}\dddot{S}$, puis $\dot{H}^2\dddot{S}$, puis $\dot{H}^3\dddot{S}$, etc. Cette préparation même d'un acide à un degré d'hydratation fixe, pouvait être une source d'erreur; je n'avais plus besoin de recourir à ce moyen. Pour éviter toute circonlocution, je nommerai le nombre 38,9 un équivalent de calorique. Les nombres d'équivalents de calorique à dégager de chaque acide peuvent être considérés comme connus avec certitude; il ne restait plus que cet équivalent lui-même à vérifier. Je pouvais donc prendre un acide d'une densité quelconque, pourvu que sa composition fût bien connue. Ceci est surtout avantageux pour l'acide d'une densité de 1,84, qui approche de la composition $\dot{H}\dddot{S}$. A cette densité, les indications de l'aréomètre sont fort incertaines : le mieux est d'étendre l'acide d'une quantité d'eau connue, qui permette de bien prendre sa densité et de calculer ensuite sa composition. Supposons donc que nous ayons trouvé que l'acide employé contenait a d'acide anhydre à l'état de $\dot{H}\dddot{S}$ et b d'acide anhydre à l'état de $\dot{H}^2\dddot{S}$, il est évident que $\dot{H}\dddot{S}$ étant étendu d'assez d'eau pour donner $\dot{H}^6\dddot{S}$, dégagera 4 équivalents de chaleur, tandis que $\dot{H}^2\dddot{S}$ étendu à la même limite n'en dégagera que 2. Nous aurons donc, pour déduire la valeur de l'équivalent de chaleur, $x = \frac{Mt'}{4a+2b}$, où M signifie la masse du calorimètre avec son contenu corrigé pour la chaleur spécifique, et t' l'augmentation de température. Il est essentiel d'observer que l'on doit apporter le plus grand soin à ce que l'acide sortant de l'expérience ait le plus exactement possible la composition $\dot{H}^6\dddot{S}$ ou $\dot{H}^4\dddot{S}$. J'ai choisi plusieurs fois cette dernière alternative, vu qu'elle devait

tendre à donner un chiffre un peu plus fort. Les valeurs de x ainsi obtenues furent

	38,88
	38,28
	39,03
	38,83
	39,23
Moyenne...	38,85

Ces expériences étaient faites dans un calorimètre beaucoup plus grand que celui que j'avais employé antérieurement, et la quantité d'acide ($\dot{H}\dot{S}$) employée variait de 1,5 à 2 kilogrammes. J'ai cru pouvoir me permettre d'omettre ici tous les détails, parce que des raisons qui vont être expliquées m'obligent de reprendre la détermination absolue de l'équivalent avec toute la rigueur possible. Le chiffre obtenu pour l'équivalent est donc à peu près le même que celui que j'avais obtenu antérieurement. Plusieurs essais auxquels je ne pus pas parvenir à donner la précision que j'aurais voulu, me firent supposer que la division de cet équivalent ne pouvait pas être poussée au delà de la moitié, ce qui revient à dire que 38,85 est l'équivalent simple ou l'équivalent double, sans qu'il me soit possible de me décider pour l'une de ces deux alternatives. C'est un cas qui s'est présenté bien souvent dans la détermination de l'équivalent des matières pondérables. Mais s'il existe un équivalent indivisible, il ne peut pas varier d'une substance à l'autre, il doit être le même pour toutes. C'est pour m'éclairer sur cette question importante que je m'adressai à l'acide nitrique.

Chaleur dégagée par l'acide nitrique et l'eau.

90. Antérieurement à mes recherches, on savait que l'acide sulfurique formait avec l'eau plusieurs combinaisons définies. Ces combinaisons se distinguent par des carac-

tères assez marquants qui les ont fait reconnaître. Il en est autrement pour l'acide nitrique. On croit connaître l'acide $\dot{H}\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$, on connaît avec certitude l'acide $\dot{H}^5\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$ qui est la combinaison la plus stable, la seule qui distille sans décomposition. Si l'on distille un acide plus faible, il se concentre dans la cornue, jusqu'à atteindre la composition de $\dot{H}^5\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$. Si l'on soumet à la distillation un acide plus fort, c'est un acide encore plus fort qui passe dans le récipient jusqu'à ce que la cornue ne contienne que $\dot{H}^5\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$. C'est donc à peu près le seul acide que l'on puisse se procurer avec facilité.

Pour obtenir les acides $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}\,\dot{H}^2$, $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}\,\dot{H}^3$ etc., je me servis d'acides de différentes densités qui furent mêlés entre eux, jusqu'à ce qu'on eût obtenu les densités voulues. Ce sont les tables de M. Ure qui servirent à me diriger dans ce travail. Aucune des combinaisons intermédiaires n'offre des propriétés saillantes qui puissent servir à les faire distinguer par des caractères faciles à saisir. Ce ne sont donc que les quantités de chaleur dégagées qui pourront nous éclairer sur leur existence réelle. Je préviendrai seulement le lecteur qu'en général l'acide nitrique est fort désagréable à traiter, et que sa nature même rend toutes les opérations beaucoup plus difficiles, de sorte qu'on ne doit point s'attendre à des résultats aussi rigoureux que pour l'acide sulfurique. Je ne pus pas, pour ne citer qu'une seule difficulté, me servir du calorimètre, car pour cela il aurait fallu faire exécuter l'intérieur en platine, encore cette précaution ne suffit-elle pas, il faut qu'il joigne métal sur métal, ce qui est très-difficile à exécuter pour un appareil que l'on doit exposer à des variations de température. J'ai dû par conséquent me borner à la méthode des mélanges, qui pouvait être exécutée dans du verre. Mais cette méthode offre des inconvénients assez graves; elle suppose que le mélange des deux liquides s'opère d'une manière instan-

tanée, ce qui naturellement ne peut pas avoir lieu : elle suppose encore que le thermomètre indique la température au même instant que le mélange s'est opéré. Comme on ne peut satisfaire rigoureusement à aucune de ces deux conditions, on ne peut se soustraire à leur influence que par une correction qui, pour ce cas, laisse une certaine latitude à l'arbitraire. L'observation même du thermomètre est sujette à des incertitudes. Si l'on se sert d'un thermomètre très-sensible, il arrive pour la plupart que, touchant à des endroits où le mélange n'est encore que partiel, il rencontre des localités où l'accumulation de chaleur est beaucoup plus considérable que la température moyenne que doit acquérir tout le liquide. Le thermomètre monte rapidement de plusieurs degrés plus haut que la température qu'il doit indiquer. A mesure que le liquide échauffé se mêle uniformément avec l'excès d'eau que l'on emploie ordinairement, le thermomètre redescend. On ne peut donc pas l'observer au maximum. C'est pendant qu'il descend qu'il faut saisir le point qui indique la température moyenne de tout le liquide. Quoique l'abaissement de température qui provient du mélange uniforme soit beaucoup plus prompt que celui qui provient de la perte initiale de chaleur par le rayonnement du vase (à partir du moment où le mélange est accompli), toujours est-il difficile de saisir au juste l'instant de l'observation. Pour cela il faut faire plusieurs observations et avec des thermomètres différents; j'en faisais trois au moins. La première avec un thermomètre d'une sensibilité médiocre et qui n'indiquait que les degrés et non leurs sous-divisions. Le liquide avait le temps de se mélanger exactement avant que le thermomètre eût atteint son maximum. Cette observation indiquait la température réelle à une fraction de degré près. Alors on reprenait l'expérience avec un thermomètre très-sensible et qui indiquait les dixièmes de degré; puis, pour se vérifier, avec un autre thermomètre indiquant de même les dixièmes

de degré, mais qu'on choisissait moins sensible que le premier. Je prenais la température moyenne indiquée par ces trois observations.

91. La première difficulté que je rencontrai fut celle d'obtenir de l'acide qui ne contient qu'un atome d'eau. Cet acide est connu depuis longtemps. Cependant, comme on ne peut se servir que fort rarement d'acide qui ait ce degré de concentration, on ne le prépare pas fréquemment. L'ancienne méthode consistait à décomposer 1 atome de nitre sec par 1 atome d'acide sulfurique parfaitement concentré. Plus tard, M. Phillips indiqua le premier qu'on facilitait beaucoup l'opération en prenant 2 atomes d'acide sulfurique. M. Mitscherlich indique dans son *Traité de Chimie* ce même procédé. Voici la décomposition qu'il admet, traduite en formules : $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ et $2\,\dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} = \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} + \dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$ et $\dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$. Il suppose que le bisulfate de potasse reste hydraté dans la cornue. Cependant il n'en est pas ainsi ; nous avons vu plus haut que la constitution du bisulfate était $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}^2 + \dot{\bar{H}}$. Dans l'ancienne manière d'envisager la constitution de ce sel, il était naturel de supposer qu'il retiendrait l'eau avec force, tandis que nous savons maintenant que cette eau n'est retenue que par une affinité très-faible ; aussi la température à laquelle l'eau commence à se dégager excède-t-elle peu celle du point de fusion du sel. Mais quand même on admettrait des différences sensibles pour le sel à l'état isolé, nous verrons bientôt que cela n'autorisait point à tirer une conclusion sur la manière dont cet atome d'eau se comporterait dans une décomposition plus compliquée. Je fis préparer de l'acide nitrique concentré par une personne fort exercée à cette sorte de travaux, lui enjoignant de bien prendre 2 atomes d'acide sulfurique. L'acide obtenu n'avait pas la concentration voulue ; alors je me mis à étudier la préparation de l'acide nitrique. Voici ce qui se passe d'après mes observations.

92. Quand sur du nitrate de potasse pulvérisé et parfaitement sec vous versez deux équivalents d'acide sulfurique ($\dot{H}\dddot{S}$), le mélange s'échauffe considérablement, et il se forme des vapeurs rutilantes qui sont de l'acide nitreux et qui apparaissent, quoique le nitre soit parfaitement exempt de chlore. La température du mélange s'élève assez pour que l'acide nitrique commence à passer dans le récipient. M. Berzélius dit positivement que l'acide nitrique est celui dont l'affinité est la plus forte après l'acide sulfurique. Il est évident que la différence d'affinité de ces deux acides n'est pas assez grande pour rendre compte de ce grand développement de chaleur, et comme il est bien certain que nous ne pouvons nous rendre un compte exact de ce qui se passe pendant une décomposition, si nous n'avons pas égard aux quantités de chaleur dégagées, il devient nécessaire de rechercher la source de cette chaleur, dans le cas dont il s'agit. Le dégagement de chaleur a lieu, soit qu'on se serve de 1 atome d'acide sulfurique, soit qu'on en emploie 2. On pourrait donc supposer que, dans l'un de ces deux cas, tout l'acide nitrique se trouve déplacé, et que dans l'autre ce n'est que la moitié qui se trouve déplacée, et que l'acide sulfurique forme du bisulfate avec le sulfate neutre. Pour le moment il n'est guère possible d'affirmer ou de nier le fait; seulement la chaleur produite par 2 atomes d'acide sulfurique qui, par conséquent, devraient former du bisulfate avec toute la quantité de potasse, ne paraît pas être en proportion de la quantité de l'acide. Je pris en conséquence du sulfate potassique neutre, et je versai dessus de l'acide nitrique concentré : il y eut développement de chaleur comme dans le cas inverse. Ici il faut observer que, d'après les principes de la thermochimie, pour qu'un acide plus faible en dégage un plus fort, il faut une source extérieure de chaleur. Il se forme donc entre le sulfate de potasse et l'acide nitrique une combinaison qui n'a point été aperçue jusqu'à présent, et que l'on peut supposer comme

correspondante au bisulfate. C'est ce qui fait que, quand même on ne se sert que de 1 atome d'acide sulfurique, il y a toutes les conditions nécessaires pour former un bisel et pour dégager la chaleur équivalente. Cette explication ne sera complète que quand cette chaleur sera déterminée avec précision, mais je manquais, pour le moment, d'un appareil convenable.

Il résulte de ce qui vient d'être dit, que quand on n'emploie que 1 atome d'acide sulfurique, tout l'acide nitrique reste combiné, et qu'il faut le secours de la chaleur pour décomposer la combinaison. Quand on emploie le double en acide sulfurique, une certaine quantité d'acide nitrique est mise en liberté, et n'a besoin, pour être dégagée, que de la quantité de chaleur absolument nécessaire pour le transformer en vapeur. Dans les deux cas une partie de cette chaleur est fournie par la décomposition même. On conçoit qu'en se servant de 2 atomes d'acide sulfurique, on devrait, en ménageant convenablement la chaleur, opérer la distillation sans aucune décomposition d'acide nitrique; mais dans la pratique cela est impossible : on ne parvient jamais, en préparant l'acide concentré, à éviter toute formation de vapeurs rouges. Dans le commencement de l'opération la masse contenue dans la cornue est visiblement un mélange d'un acide liquide et d'un sel grenu. Mais cette décomposition partielle n'offre aucun inconvénient grave, car dans un condensateur suffisamment refroidi, l'acide se reforme avec une grande facilité, et l'on obtient un produit qui n'est que légèrement coloré en jaune. C'est cette dernière circonstance qui fait que, dans les fabriques, on se décidera difficilement à employer 2 atomes d'acide sulfurique; la plus grande dépense ne serait nullement compensée.

93. En employant 2 atomes d'acide sulfurique, la distillation de l'acide nitrique se divise en deux époques bien distinctes : c'est l'acide liquide qui distille le premier; il

exige une chaleur extrêmement ménagée. Ce qui passe pendant cette période est de l'acide ($\dot{H}\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$) à 1 atome d'eau ; il forme à peu près la moitié de toute la quantité. Il faut changer de récipient à cette époque, car ce qui se passe après, lorsque la masse saline commence à fondre, est de l'acide à 2 atomes d'eau ($\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$). L'acide nitrique $\dot{H}\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$, ayant plus d'affinité pour l'eau que le bisulfate de potasse, lui en enlève.

94. En mêlant l'acide nitrique $\dot{H}\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ avec un excès d'eau, tenant compte du verre et de la capacité du liquide à la fin de l'expérience, j'ai trouvé que l'acide $\dot{H}\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ dégageait

	194,8
	192,8
Moyenne.....	193,8

En opérant de même pour l'acide $\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$, j'ai obtenu 158

pour l'acide $\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$........	114,2
pour l'acide $\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$........	73,3
pour l'acide $\dot{H}^6\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$........	56,8.
pour l'acide $\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$........	37,28.

95. Il paraît hors de doute que l'acide nitrique $\dot{H}\overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ dégage, avec un excès d'eau, juste autant de chaleur que l'acide sulfurique $\dot{H}\dddot{S}$; seulement il faut observer que les quantités d'eau rigoureusement requises sont différentes, puisque, pour l'acide nitrique, le second atome d'eau ne dégage que 1 équivalent de calorique, le troisième 1, le quatrième, le cinquième et le sixième chacun $\frac{1}{2}$; le sep-

tième et le huitième $\frac{1}{2}$. D'après cela les quantités calculées seraient

			Avec excès.	Trouvé.
$\dot{H}\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}+\dot{H}$	38,85	$\dot{H}\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	194,25	193,8
$\dot{H}^2\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}+\dot{H}$	38,85	$\dot{H}^2\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	155,40	158,0
$\dot{H}^3\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}+\dot{H}^2$	38,85	$\dot{H}^3\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	116,55	114,2
$\dot{H}^5\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}+\dot{H}$	19,42	$\dot{H}^5\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	77,68	73,3
$\dot{H}^8\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}+\dot{H}^x$	38,85	$\dot{H}^6\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	58,27	56,88
		$\dot{H}^8\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	38,85	37,78

Pour vérifier si le quatrième et le cinquième atome d'eau dégagent la même quantité de chaleur, je fis l'expérience avec l'acide $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}\,\dot{H}^4$; il donna avec l'excès d'eau 98,6 de chaleur, et comme 2,5.38,84 = 97,1, on voit que la supposition se trouve vraie.

96. Si nous voulons représenter en formule le déplacement de chaleur par l'addition de l'eau, nous aurons

$$\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}{}^x\dot{H}\left\{\begin{matrix} {}^1\dot{H} \\ {}^1\dot{H} \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} \frac{1}{2}\dot{H} \\ \frac{1}{2}\dot{H} \\ \frac{1}{2}\dot{H} \end{matrix}\right. \quad \begin{matrix} \frac{1}{2}\dot{H}^2 \\ \text{etc.} \end{matrix}$$

autrement $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}{}^x\dot{H} + 2.({}^1\dot{H}) + 3.\ (\frac{1}{2}\dot{H}) + \frac{1}{2}\dot{H}^2$ etc.

En attendant que nous ayons acquis les données nécessaires pour former une meilleure notation, j'indiquerai, comme cela est fait ici, la quantité de chaleur dégagée par un chiffre en *petit* caractère placé au haut et à gauche de la substance qui est supposée occasionner le dégagement.

L'acide nitrique nous offre l'exemple d'une particularité fort remarquable qui est indiquée dans la formule : c'est que nous y voyons plusieurs atomes. Par exemple, le second et le troisième ; puis le quatrième, le cinquième et le

sixième. On conçoit facilement l'influence que ce fait exercera un jour sur l'étude de la constitution des substances organiques. Il offre aussi un point de départ fixe pour examiner la question des acides bibasiques et tribasiques.

97. On peut se demander quelle est la quantité de chaleur dégagée de l'acide nitrique par le premier atome d'eau? Pour l'acide sulfurique, c'était 8 équivalents; pour l'acide nitrique l'expérience directe ne saurait être faite, puisque cet acide n'existe pas à l'état isolé. Nous voyons dans le tableau du § 68 que l'acide $\dot{H}^8 \overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$, saturé de potasse, dégage 409 de chaleur; pour l'acide $\dot{H} \dddot{S}$ nous avons trouvé 601. Il est évident que pour que les deux acides soient comparables, il faut les prendre au même degré d'hydratation, ce qui revient à dire qu'il faut ajouter au nombre 409 toute la chaleur que dégage $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}} \dot{H}$ pour passer à l'état de $\dot{H}^8 \overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$; et comme cette quantité est juste de 4 équivalents, nous avons $409 + 4 \cdot 38,84 = 564,5$. Mais l'acide sulfurique dégagerait 601; la différence entre ces deux nombres est 37, ce qui est évidemment un équivalent.

On pourrait croire, au premier abord, que la différence trouvée entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique à 1 atome d'eau, subsiste encore pour les acides à l'état anhydre, mais il est facile de se convaincre que cette hypothèse ne saurait être vraie, car si nous prenons les deux acides contenant chacun 3 atomes d'eau, ils dégageront absolument la même quantité de chaleur. Cette quantité sera pour l'acide sulfurique $601 - 3 \cdot 48,84 = 485,5$; l'expérience directe, § 25, avait donné 483,4. Pour l'acide nitrique le nombre sera évidemment composé de $409 + 2 \cdot 38,84 = 486,6$. Il y a donc égalité.

La série des nombres qui représentent les quantités de chaleur dégagées pour chacun des acides est différente; l'une n'autorise pas à conclure de l'autre. Tout ce que l'on

peut supposer avec vraisemblance, c'est que la quantité de chaleur dégagée par le premier atome d'eau avec l'acide nitrique se trouve entre les limites de 2 et de 4 équivalents.

98. Cette connaissance de la quantité de chaleur dégagée par l'eau d'une substance jusqu'ici hypothétique pourrait paraître fort indifférente; elle peut cependant nous conduire à l'explication d'un phénomène fort important pour la science. Nous admettons l'existence de beaucoup de substances, surtout de beaucoup d'acides que l'on ne saurait isoler complétement. Sommes-nous réellement en droit d'admettre l'existence de ces acides? et où serait donc la limite de ces suppositions, dont on a si largement abusé dans ces derniers temps? L'acide nitrique paraît être la substance la plus apte à nous fournir une analogie qui puisse nous guider dans cette question épineuse. Remplissez un flacon d'acide nitrique $\dot{\bar{H}}\ddot{\ddot{N}}$ et renversez-le ensuite dans un verre qui contienne de l'eau. Les deux liquides se trouvant en contact, l'acide nitrique, comme le plus pesant, tend à descendre; il est nécessairement remplacé par de l'eau. La chaleur que dégage celle-ci avec l'acide nitrique opère la décomposition d'une partie de l'acide. Si vous faites l'expérience en versant de l'eau dans l'acide $\ddot{\ddot{N}}\dot{\bar{H}}$, vous trouvez de même que la chaleur que dégage l'addition d'un at. d'eau, décompose une partie de l'acide, ce qui se manifeste par des vapeurs abondantes d'acide nitreux. Observons bien qu'il est impossible d'admettre que l'eau se mélange sur-le-champ et uniformément avec l'acide qui est plus pesant. Nous supposerons donc qu'au point de contact il y a au moins partiellement formation de l'acide $\dot{\bar{H}}^4\ddot{\ddot{N}}$, et par conséquent dégagement de 2,5 équivalents de chaleur. Supposons d'abord qu'il ne se dégage qu'un équivalent de chaleur et que le mélange soit uniforme; quelle se-

rait la température? La chaleur spécifique de l'acide $\dot{H}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ étant 0,51, et l'équivalent de chaleur étant 38,84, rapporté à $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} = 1$, il devient 194,23, si l'on pose O = 100. L'atome d'acide $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^2 = 902$, nous aurons pour la température du liquide $\frac{194,26}{902.0,51} = 41,9$. Mais comme on peut supposer le liquide uniformément mélangé et $2,5.41^\circ,9 = 104^\circ,7$, nous voyons que cette température est plus que suffisante pour opérer la décomposition partielle de l'acide $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, qu'une chaleur qui est très-voisine de son point d'ébullition décompose déjà, le point d'ébullition de cet acide étant indiqué $+ 86^\circ$ par M. Mitscherlich, et sa chaleur spécifique étant, d'après une expérience que j'ai faite, 0,445. Comme nous savons qu'il faut si peu de chaleur pour décomposer l'acide hydraté, il est bien clair qu'il en faudra encore bien moins pour décomposer l'acide anhydre. Or nous avons vu plus haut que le moindre dégagement de chaleur que l'on puisse attribuer au premier atome est de deux équivalents. Il faudrait donc que l'acide anhydre puisse contenir toute cette quantité de chaleur, qui est déjà suffisante pour disjoindre ses éléments. C'est donc pour ce cas dans les rapports du calorique qu'il faut chercher la cause de la non-existence de l'acide nitrique anhydre. Il en sera probablement de même pour plusieurs autres substances; toutefois paraît-il nécessaire, avant qu'on augmente le nombre des combinaisons hypothétiques, de montrer les causes vraisemblables qui s'opposent à leur existence, à l'état isolé. Nous avons vu, § 84, que la non-existence d'un composé à l'état isolé est une objection grave, et qui mérite dans chaque cas la considération la plus attentive.

99. Nous avons vu plus haut que, soit que l'on combine l'acide sulfurique ou l'acide nitrique avec de l'eau en plusieurs proportions, les quantités de chaleur dégagées se trouvent toujours dans des rapports simples et constants. Le

nombre que nous avons admis comme unité pour exprimer ces rapports (38,85) est tout à fait analogue à ce que, pour les substances pondérables, on nomme l'*équivalent*. Mais il paraît naturel d'admettre que, si la quantité de chaleur que peut dégager un acide, ou tel autre corps, dépend de la nature de ce corps même, d'un autre côté la valeur de l'équivalent de calorique ne peut dépendre que de la nature même du calorique. Il n'est pas probable que nous puissions arriver de sitôt à la connaissance absolue de cet équivalent, mais je crois que sa valeur relative est un point qui dorénavant réclame la plus grande attention de la part des physiciens. Quant aux recherches thermochimiques, la grande influence de ce fait s'y fait mieux sentir que partout ailleurs, car voici sa première conséquence : Chaque dégagement de chaleur ne pouvant se faire que par nombre multiple de cet équivalent, il s'ensuit que toute observation exacte doit être divisible, sans reste, par cet équivalent. Or, comme il est certain qu'une exactitude absolue ne saurait être atteinte pour une matière impondérable, quand on ne peut pas même l'atteindre pour la matière pondérable, il faut au moins qu'une bonne expérience ne s'écarte du chiffre réel que de moins de la moitié d'un équivalent. Il devient donc nécessaire, non-seulement d'examiner sous ce point de vue tous les nombres obtenus jusqu'à présent, mais surtout de tâcher de déterminer cet équivalent avec toute la rigueur que peut comporter l'état de la science et la nature de la recherche. C'est dans l'espérance de pouvoir m'occuper de cette recherche avec tous les soins possibles, que j'ai cru pouvoir me permettre de supprimer dans les §§ 80 et 81 des détails que je serai obligé de reproduire plus tard. Au reste, je prie le lecteur de vouloir bien observer que ce que je dis ici n'a nullement pour but d'en appeler à son sentiment de délicatesse et de l'écarter par là de ces recherches. Ce serait mal soigner les intérêts de la science.

100. Une des questions qui se présentent le plus immédiatement à la pensée, c'est de savoir quelle influence exerce le dégagement du calorique combiné sur la capacité des corps pour la chaleur. Comme il est impossible de s'occuper de recherches thermochimiques sans être constamment obligé de déterminer la capacité pour la chaleur des substances que l'on soumet à l'expérience, on est involontairement appelé à réfléchir sur ce sujet. On est de même conduit à considérer la chaleur latente comme chaleur combinée, et si ce qui vient d'être dit de l'équivalent du calorique est vrai dans toute sa généralité, le rapport des équivalents doit nécessairement se trouver applicable à la chaleur latente. Prenons, par exemple, la chaleur latente de la vapeur d'eau : on admet qu'elle est 535 pour une partie d'eau. Si nous prenons 1 gramme d'oxygène pour l'expression de l'atome, la chaleur latente de 1 atome d'eau = 1,12 sera représentée par le nombre 599,2. Pour rapporter l'équivalent 38,84 à la même unité, il faut le multiplier par 5,01 (le rapport entre l'atome de O et de $\dddot{S}$), et nous aurons pour l'équivalent 194,6. Nous aurons donc $\frac{599,2}{194,6} = 3,07$, ce qui indiquerait trois équivalents de calorique pour 1 atome de vapeur d'eau. Il est vrai que le rapport n'est pas tout à fait exact, puisqu'il diffère de 0,07; mais il est évident qu'aucun des deux chiffres ne peut être considéré comme invariablement établi. Supposons, par exemple, que 194,6 exprime l'équivalent réel du calorique; trois équivalents contenus dans la vapeur d'eau devraient donner 583,8 de chaleur, ou, pour une partie d'eau, 521,2 au lieu de 535 : mais nous savons que les nombres obtenus varient entre 510 et 540, de sorte que le nombre calculé se trouve dans les limites mêmes de l'expérience. Jusqu'ici la chaleur latente était un fait isolé qu'on ne savait rattacher à aucune considération théorique; elle cessera probablement de l'être désormais. Si l'on applique les mêmes considérations à la chaleur de fusion de la glace, on

n'obtient pas un rapport aussi simple. Mais là nous restons en doute sur un élément fort important : la capacité pour la chaleur de l'eau à l'état solide.

(*La suite incessamment.*)

Sur la chaleur développée pendant la combinaison des acides avec les bases ;

PAR LE Dr THOMAS ANDREWS.

(Publié dans les *Transactions de l'Académie royale d'Irlande*, tome XIX, 2e partie.)

(Extrait par M. PIERRE.)

On sait depuis longtemps que les actions chimiques sont généralement accompagnées d'un changement de température des corps réagissants. Dans la plupart des cas, ce changement de température est le résultat de l'action de diverses causes, dont les unes tendent à élever et les autres à abaisser la température du composé qui résulte de cette réaction. Ainsi, dans la décomposition d'une dissolution de carbonate de soude par l'acide sulfurique concentré, la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau et avec l'alcali constitue deux sources distinctes de chaleur, tandis que la séparation de l'acide carbonique d'avec la soude, et son dégagement à l'état gazeux, peuvent être considérés comme deux causes distinctes de refroidissement.

L'auteur de ce Mémoire s'est borné à l'examen des cas les plus simples, et a limité ses recherches à l'examen des phénomènes calorifiques auxquels donne lieu la combinaison des acides avec les bases, en opérant dans des circonstances convenablement choisies pour que les variations de température pussent être considérées comme le résultat d'une cause unique. Dans cette vue, il opérait sur des dissolutions *très-étendues*, afin d'éviter le dégagement de

chaleur qui se produit lorsqu'on étend les dissolutions de certains acides et de certaines bases. La méthode d'expérimentation que l'auteur a suivie consistait à préparer, dans des vases de verre séparés dont on connaissait le poids, une dissolution de la base sur laquelle il voulait opérer, et une dissolution d'acide un peu plus que suffisante pour la neutraliser. Lorsque les deux liquides avaient acquis la même température, on les mêlait ensemble dans le vase contenant l'alcali, et l'on observait avec soin l'élévation de température, au moyen d'un thermomètre très-sensible. Pour tenir compte de la chaleur absorbée par le vase dans lequel se faisait le mélange, on détermina d'abord avec beaucoup de soin la quantité de chaleur dégagée pendant la combinaison de l'acide nitrique avec la potasse, en faisant le mélange dans un vase cylindrique de laiton très-mince et capable de contenir un peu plus que la quantité de liquide employée. On introduisit dans ce vase la dissolution de potasse caustique dont le poids était environ 9 fois celui de la dissolution d'acide azotique destinée à la neutraliser. Ce vase était si mince que l'on pouvait, sans erreur sensible, supposer sa température identiquement égale à celle du liquide qu'il contenait. Il pesait $6^{gr},63$, ce qui équivaut à $0^{gr},623$ d'eau, en supposant la chaleur spécifique du cuivre égale à 0,094.

Pour déterminer le poids de l'eau équivalant au mercure du thermomètre et à la partie de son enveloppe immergée dans le liquide, on mit dans le vase de cuivre 30 grammes d'eau (quantité de liquide employée ordinairement), et l'on observa l'élévation de température de cette eau lorsque le thermomètre, préalablement échauffé d'un certain nombre de degrés, était subitement refroidi par son immersion dans le liquide. Trois expériences donnèrent pour résultats : $0^{gr},47$; $0^{gr},45$ et $0^{gr},49$; moyenne $0^{gr},47$.

Le vase de cuivre et le thermomètre équivalaient donc ensemble à $1^{gr},093$ d'eau.

Enfin, il fallait tenir compte de la perte de chaleur due au refroidissement du vase dans l'air ambiant, ou rendre cette cause d'erreur négligeable. Pour remplir cette dernière condition, lorsque la combinaison s'effectue rapidement et que le temps de l'expérience n'excède pas une minute, l'auteur amène la température initiale du liquide assez bas au-dessous de la température de l'air, pour que le maximum final ne s'élève jamais à plus de 1°,11 au-dessus de la température ambiante. L'acide nitrique le plus concentré qui ait été employé dans ces expériences contenait 13,3 pour 100 d'acide réel; une partie d'un tel acide, étendue de 9 parties d'eau, ne donnait pas la moindre trace de chaleur au thermomètre le plus sensible. Il en était de même à plus forte raison, de la dissolution de potasse, qui ne contenait que 1,3 pour 100 d'alcali réel.

Voici les résultats de quatre expériences dans lesquelles on a fait varier les proportions des substances mélangées dans les rapports des nombres 1, 2 et 4.

Première expérience.

Dissolut. de potasse,	27gr,30	cont. 0,0882 de pot. réelle.
Dissolution d'acide,	2gr,83	cont. 0,106 d'acide réel.
Vase et thermomètre	1gr,09	
Total.	31gr,22	d'eau.

Température de l'air ambiant	3°,33 (*)
Température de l'acide.....	3°,44
Dissolution alcaline........	2°,78

Température moyenne avant le mélange..	2°,84
Température après le mélange..........	3°,75
Accroissement de température..........	0°,91

Une expérience toute semblable, faite dans des circons-

(*) Toutes les indications thermométriques sont rapportées au thermomètre centigrade.

tances de température un peu différentes, donna pour l'accroissement de température du mélange, 0°,89.

Deuxième expérience.

Dissolut. de potasse	27gr,20	cont. 0,1765	de pot. réelle.
Dissolut. d'acide..	2gr,85	cont. 0,212	d'acide réel.
Vase et thermomèt.	1gr,09		
Poids total....	31gr,14	d'eau.	

Accroissement de température après le mélange 1°,79.

Troisième expérience.

Dissolution alcaline	26gr,85	cont. 0,353	de potasse réelle.
Dissolution acide..	3gr,25	cont. 0,424	d'acide réel.
Vase et thermomèt.	1gr,09		
Poids total.....	31gr,19	d'eau.	

Élévation de température 3°,33.

Réduisant, par le calcul, ces résultats à ce qu'ils seraient dans le cas où l'on aurait employé 0gr,353 d'alcali et 30 grammes d'eau, on obtient les nombres suivants :

1re	2e	3e	4e	Moyenne.
3°,79	3°,72	3°,71	3°,81	3°,75

Mathématiquement parlant, les nombres précédents exigeraient une correction motivée sur la différence de chaleurs spécifiques entre ces liquides et l'eau pure, mais cette correction serait très-probablement une quantité de l'ordre des erreurs d'observations. Les autres expériences furent faites dans un vase de verre, et pour tenir compte de la chaleur perdue par le contact de ce vase, l'auteur fit quelques expériences préliminaires avec des dissolutions de potasse et d'acide nitrique semblables à celles qu'il avait employées dans les expériences précédentes; six expériences faites dans des circonstances variées, donnèrent pour l'élévation de température de 30 grammes d'eau par la combi-

naison de $0^{gr},353$ de potasse avec l'acide nitrique, les nombres suivants :

1re	2e	3e	4e	5e	6e	Moyenne.
$3^{o},22$	$3^{o},22$	$3^{o},22$	$3^{o},22$	$3^{o},22$	$3^{o},27$	$3^{o},23$

Ce nombre diffère de $0^{o},52$ du résultat précédemment obtenu, et peut être considéré comme représentant la perte en question. La coïncidence de ces résultats, obtenus avec des proportions des corps réagissants, variées de 1 à 4, semblent indiquer que dans les limites dans lesquelles on s'est renfermé, la perte due à l'absorption du vase de verre est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée.

Lorsque la base est insoluble dans l'eau, et lentement soluble dans l'acide, il faut tenir compte de la quantité de chaleur perdue par le refroidissement du liquide pendant la durée prolongée des expériences, qui est, dans celles que nous allons rapporter, 2′ ou 2′ $\frac{1}{2}$. Comme on agite le mélange avec une baguette de verre, pour faciliter la réaction, il faut encore évaluer la cause d'erreur due à cette nouvelle circonstance. Pour atteindre ce but, l'auteur fait une expérience dans les mêmes circonstances, avec une dissolution de potasse contenant une quantité d'alcali réel telle que l'élévation de température soit la même que celle que produit la base lentement soluble, et la différence entre le résultat ainsi obtenu et celui qu'on obtient avec la potasse dans les circonstances ordinaires donne à très-peu près la valeur de la correction cherchée. Pour faciliter la combinaison, l'on avait soin d'employer toujours un petit excès d'acide, ce qui, comme on le verra par la suite, n'altérait pas les résultats.

C'est en procédant avec toutes ces précautions, que l'on a obtenu les résultats suivants :

1°. *Potasse*; quantité d'alcali réel $0^{gr},353$.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	ÉLÉVATION de température corrigée.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
Acide sulfurique.....	3°,5	4°,07	+ 0°,45
nitrique	3°,22	3°,76	+ 0°,14
phosphorique .	3°,17	3°,67	+ 0°,05
arsénique.....	3°,17	3°,67	+ 0°,05
chlorhydrique.	3°,14	3°,64	+ 0°,02
iodhydrique...	3°,22	3°,75	+ 0°,13
borique.......	3°,11	3°,61	— 0°,01
chromique....	3°,08	3°,59	— 0°,03
oxalique......	3°,17	3°,67	+ 0°,05
acétique	3°,06	3°,55	— 0°,07
formique	3°,06	3°,55	— 0°,07
tartrique......	2°,92	3°,39	— 0°,23
citrique.......	2°,92	3°,39	— 0°,23
succinique.. .	2°,92	3°,39	— 0°,23
Moyenne....................		3°,62	

2°. *Baryte*; quantité de baryte réelle $0^{gr},572$.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	ÉLÉVATION de température corrigée.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
Acide nitrique	3°,28	3°,81	+ 0°,06
chlorhydrique.	3°,25	3°,77	+ 0°,02
iodhydrique...	3°,33	3°,87	+ 0°,12
acétique	3°,06	3°,55	— 0°,20
Moyenne..................		3°,75	

3°. *Soude;* quantité d'alcali réel $0^{gr},234$.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	ÉLÉVATION de température corrigée.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
Acide sulfurique.....	3°,55	4°,13	+ 0°,53
nitrique......	3°,08	3°,58	— 0°,02
phosphorique .	3°,08	3°,58	— 0°,02
arsénique.....	3°,11	3°,61	+ 0°,01
chlorhydrique	3°,22	3°,74	+ 0°,14
iodhydrique...	3°,17	3°,68	+ 0°,08
borique	3°,22	3°,74	+ 0°,14
oxalique......	3°,19	3°,71	+ 0°,11
acétique......	3°,03	3°,52	— 0°,08
tartrique	2°,83	3°,29	— 0°,31
citrique......	2°,83	3°,29	— 0°,31
succinique....	2°,83	3°,29	— 0°,31
Moyenne...............		3°,60	

L'ammoniaque, dont la dissolution contenait $0^{gr},129$ d'alcali réel, a donné pour la valeur moyenne de la quantité de chaleur rendue sensible par l'élévation de température du thermomètre le nombre 3°,07.

Quant aux bases insolubles ou très-lentement solubles, elles furent toutes employées à l'état anhydre, excepté la chaux, qui fut préalablement convertie en hydrate pour la rendre plus attaquable par les acides.

Magnésie : quantité de magnésie réelle 0gr,154.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	DURÉE de l'expérience.	CORRECTION par rapport au temps.	VALEUR corrigée.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
cide sulfurique.....	3°,89	2′	0°,167	4°,71	+ 0°,13
nitrique......	3°,72	2′	0°,167	4°,52	— 0°,06
chlorhydrique.	3°,67	2′	0°,167	4°,50	— 0°,08
Valeur moyenne..................				4°,58	

Chaux : quantité de base réelle 0gr,213.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	DURÉE de l'expérience.	CORRECTION par rapport au temps.	VALEUR corrigée.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
cide nitrique......	3°,31	90″	0°,14	4°,00	+ 0°,06
chlorhydrique	3°,25	90″	0°,14	3°,93	— 0°,01
acétique......	3°,22	90″	0°,14	3°,91	— 0°,03
Moyenne..........................				3°,94	

Oxyde de zinc : quantité de base réelle 0gr,301.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	DURÉE de l'expérience.	CORRECTION par rapport au temps.	VALEUR corrigée.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
cide sulfurique.....	2°,47	2′	0°,11	3°,00	+ 0°,27
nitrique......	2°,17	2′	0°,11	2°,66	— 0°,07
chlorhydrique.	2°,22	2′	0°,11	2°,71	— 0°,02
iodhydrique...	1°,94	4′	0°,25	2°,55	— 0°,18
Moyenne.........................				2°,73	

Oxyde de plomb : quantité de base employée $0^{gr},834$.

ACIDES.	ÉLÉVATION de température observée.	DURÉE de l'expérience.	CORRECTION par rapport au temps.	VALEURS corrigées.	DIFFÉRENCE par rapport à la valeur moyenne.
Acide nitrique.......	$1^{\circ},91$	2′	$0^{\circ},08$	$2^{\circ},32$	$+ 0^{\circ},11$
acétique	$1^{\circ},64$	3′	$0^{\circ},17$	$2^{\circ},10$	$- 0^{\circ},11$
Moyenne......................				$2^{\circ},21$	

$0^{gr},870$ d'oxyde d'argent donnent, avec l'acide nitrique, un accroissement de température qui, toute correction faite, s'élève à $1^{\circ},79$.

Les conclusions générales que l'auteur déduit de ses expériences peuvent être formulées par les trois lois suivantes :

Première loi. — La quantité de chaleur dégagée pendant l'union des acides avec les bases dépend de la base et non de l'acide ; car la même base, combinée avec un équivalent de différents acides, produit à peu près la même quantité de chaleur, tandis que des bases différentes, combinées avec le même acide, en produisent des quantités différentes.

Deuxième loi. — Lorsqu'un sel neutre se convertit en un sel acide, en se combinant avec un ou plusieurs équivalents d'acide, on n'observe aucun changement de température.

Troisième loi. — Lorsqu'un sel neutre se convertit en un sel basique en se combinant avec une proportion additionnelle de base, la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

L'examen des tableaux précédents nous montre que les nombres fournis par l'acide sulfurique sont toujours un peu plus élevés que les nombres fournis par les autres acides ; ces résultats seraient-ils liés avec la propriété que possède l'acide sulfurique de développer beaucoup de chaleur lorsqu'il

se combine successivement avec plusieurs équivalents d'eau ?

Pour comparer entre elles les quantités réelles de chaleur développées par les différentes bases, il serait nécessaire de prendre en considération la chaleur absorbée par les bases insolubles en passant de l'état solide à l'état fluide ; cette circonstance, dont il a été impossible de tenir compte dans les expériences précédentes, rend trop faibles les nombres obtenus pour les bases insolubles.

Quoi qu'il en soit, on pourrait classer dans l'ordre suivant les bases qui ont été examinées dans ce travail :

1.	Magnésie........	$4^\circ,58 + x$
2.	Chaux..........	$3^\circ,94 + x'$
3.	Baryte..........	$3^\circ,75$
4.	Potasse..........	$3^\circ,62$
5.	Soude...........	$3^\circ,60$
6.	Ammoniaque.....	$3^\circ,07$
7.	Oxyde de zinc....	$2^\circ,73 + x''$
8.	Oxyde de plomb..	$2^\circ,21 + x'''$
9.	Oxyde d'argent...	$1^\circ,79 + x^{\text{IV}}$

Mais cette classification est sujette à être modifiée lorsque les quantités inconnues x, x', x'', x''', x^{IV} auront été déterminées.

Le peroxyde de mercure a donné des résultats qui sont tout à fait en contradiction avec la première loi ; il dégage avec l'acide nitrique et avec l'acide acétique à peu près la même quantité de chaleur, mais sa combinaison avec les hydracides donne lieu aux anomalies les plus singulières, comme il est facile de s'en assurer en jetant les yeux sur le tableau suivant :

Peroxyde de mercure: quantité de base employée $0^{gr},810$.

ACIDES.	GAIN de température observé.	DURÉE de l'expérience.	CORRECTION relative au temps.	VALEURS corrigées du gain de température.
Acide nitrique......	0°,67	2′	0°,03	0°,71
acétique......	0°,67	2′	0°,03	0°,71
chlorhydrique.	2°,11	2′	0°,11	2°,58
cyanhydrique..	3°,25	2′	0°,14	3°,94
iodhydrique...	5°,11	2′	0°,33	6°,33

Il est possible que des recherches plus étendues fassent découvrir d'autres oxydes offrant les mêmes anomalies que le peroxyde de mercure.

Parmi les acides, l'acide cyanhydrique a donné lieu à une anomalie qui n'est pas moins remarquable que la précédente, et qui présente encore une exception à la première des trois lois générales que l'auteur se proposait d'établir.

Acide cyanhydrique.

BASES.	GAIN de température observé.	MOYENNE des autres acides avec la même base.	DIFFÉRENCE.
Potasse	0°,81	3°,62	2°,81
Soude...............	0°,81	3°,60	2°,79
Baryte...............	0°,93	3°,75	2°,82
Ammoniaque........	0°,28	3°,07	2°,79
Peroxyde de mercure..	3°,94	» »	

Ainsi, l'acide cyanhydrique développe avec la potasse,

la soude, la baryte et l'ammoniaque près de 3° de moins que les autres acides, qui en développent avec les mêmes bases de trois à dix fois plus que lui; d'un autre côté, il n'en développe pas moins de 3°,94 en se combinant avec le peroxyde de mercure, tandis que les oxacydes n'en produisent que 0°,71 (plus de cinq fois moins), avec la même base.

Parmi les expériences qui montrent que, pendant la conversion d'un sel neutre en sel acide, il ne se développe pas de chaleur, nous citerons les suivantes:

23 grammes d'une dissolution de potasse caustique contenant 0gr,353 d'alcali, furent mêlés avec 7 grammes d'une dissolution d'acide oxalique contenant 0gr,271 d'acide réel; la température, après le mélange, s'éleva de 3°,17. 31 grammes de dissolution d'oxalate neutre de potasse contenant 0gr,624 de sel, mêlés avec 9 gram. d'une dissolution d'acide oxalique contenant 0gr,271 d'acide réel, ne donnèrent lieu à aucun dégagement de chaleur appréciable.

La transformation en quadroxalate du bioxalate obtenu précédemment, donna lieu à une élévation de température de 0°,08 qui peut être attribuée à la formation des cristaux de quadroxalate, qui se déposèrent presque aussitôt.

En ajoutant à une dissolution de sulfate neutre de potasse un second équivalent d'acide sulfurique, la température du mélange ne s'éleva que de 0°,05, bien que le premier équivalent d'acide eût donné 3°,5.

On obtint des résultats semblables avec l'oxalate, le tartrate et l'acétate de soude. Enfin, la combinaison de ces sels acides avec la quantité de base nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide, dégagea la même quantité de chaleur que si l'excès d'acide eût été en liberté. Il est bien évident que les résultats seraient tout à fait différents si les composés qui se forment étaient insolubles, à cause de la chaleur latente dégagée par le précipité solide.

Les acides polybasiques, comme l'acide phosphorique et

l'acide arsénique, présentent, dans leurs combinaisons avec les alcalis fixes, une légère exception à la seconde loi. Ainsi, la transformation du phosphate neutre de soude en sesquiphosphate, produit un accroissement de température de 0°,26, et la transformation du sesquiphosphate en biphosphate, un accroissement de 0°,19.

L'arséniate neutre de soude, en se transformant en sesqui-arséniate, produit une élévation de température de 0°,26, et la conversion du sesqui-arséniate en bi-arséniate un accroissement de 0°,22.

L'arséniate neutre de potasse, en passant à l'état de bi-arséniate, donne lieu à un dégagement de 0°,52. Comme les phosphates et les arséniates neutres alcalins présentent une réaction alcaline, et diffèrent, sous ce rapport, des sels neutres ordinaires, peut-être est-il permis de ne pas les considérer comme de véritables exceptions à la loi générale. L'acide pyrophosphorique, dans des circonstances semblables, se conduit comme les acides ordinaires; le pyrophosphate neutre de soude, combiné avec un demi-équivalent d'acide pyrophosphorique a produit une élévation de température de 0°,09, et l'addition d'un autre demi-équivalent d'acide n'a pas produit de chaleur sensible.

Nous citerons à l'appui de la troisième loi, l'exemple de la transformation des phosphates et des arséniates neutres alcalins en sous-phosphates et en sous-arséniates, transformation qui est accompagnée de chaleur dégagée. Ainsi, en passant à l'état de phosphate sesquibasique, par le mélange du phosphate neutre avec un demi-équivalent de soude, le phosphate neutre de soude donne au mélange une élévation de température de 1°,09.

L'arséniate neutre de soude et celui de potasse, en subissant la même transformation, dégagent la même quantité de chaleur.

Le pyrophosphate neutre de soude, au contraire, n'en dégage que 0°,07, c'est-à-dire n'en dégage presque pas,

ce qui peut s'expliquer par cette circonstance qu'il n'existe pas de sous-pyrophosphate de soude.

La formation des sous-sels exerce une influence remarquable sur les quantités de chaleur développées lorsqu'on neutralise une base par des portions successives d'acide; dans les cas ordinaires, la chaleur dégagée ainsi est proportionnelle à la quantité d'acide employée. Ainsi, en mêlant à une dissolution de potasse pure $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$, etc., 1 équivalent d'acide nitrique, les quantités de chaleur dégagée seront $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$, etc., de celle qu'on observe lorsque l'alcali est complétement neutralisé.

D'après les vues générales de Graham sur la constitution des sels, la conversion d'un sel neutre en sel acide hydraté n'est en réalité que la formation d'un sel double. Comme il ne se dégage pas de chaleur dans la formation des sels doubles, par exemple, dans l'union du tartrate neutre de potasse avec le tartrate neutre de soude, il ne devrait point s'en dégager lorsque le tartrate neutre de soude se combine avec le tartrate d'eau, c'est-à-dire lorsque le tartrate neutre de soude se transforme en bitartrate hydraté, ce qui est conforme à l'expérience et d'accord avec la seconde loi indiquée dans ce travail. Si, d'un autre côté, il se dégage de la chaleur lorsque, dans le tartrate d'eau, la base est remplacée par de la soude, c'est que la soude, dans sa combinaison avec les acides, développe beaucoup plus de chaleur que l'eau. Il resterait à savoir, pour compléter la question, quel rang occupe l'eau parmi les bases, question intéressante et non encore résolue.

En nous reportant encore aux vues de Graham, nous pouvons attribuer la cause du dégagement de chaleur observé pendant la conversion des phosphates et des arséniates neutres en sels basiques, à cette circonstance, que dans ces transformations, un équivalent d'eau est remplacé par un équivalent d'alcali développant beaucoup plus de chaleur que l'équivalent d'eau qu'il remplace.

Extrait du Mémoire de M. MAGNUS, *sur la dilatation des gaz.*

(Lu à l'Académie de Berlin, le 25 novembre 1841) (1).

Depuis qu'on sait que l'air se dilate par la chaleur, ou depuis Drebbel, qui, il y a deux cents ans, faisait usage de cette dilatation pour observer des différences de température, on s'est occupé de la mesurer. Pendant tout le siècle passé, les physiciens ont obtenu des résultats tout à fait opposés; mais, au commencement de ce siècle, M. Gay-Lussac a trouvé que l'air sec se dilate entre 0° et 100°, de 0,375 de son volume à 0°, et il a démontré en même temps que tous les gaz et toutes les vapeurs se dilatent de la même quantité. Un résultat semblable, indépendant de celui de M. Gay-Lussac, a été obtenu par M. Dalton, à Manchester. Il existe à peine en physique un autre nombre que l'on ait considéré comme aussi bien déterminé que celui-ci, car M. Gay-Lussac, si justement célèbre par l'exactitude de ses travaux, avait entrepris, sur le même sujet, deux séries de recherches qui l'avaient conduit au même résultat, et MM. Dulong et Petit, physiciens dont les beaux travaux méritent une égale confiance, avaient répété, comme ils l'ont dit eux-mêmes, les expériences de M. Gay-Lussac, et après avoir trouvé le même résultat, ils l'ont pris pour point de comparaison dans leur travail classique sur la chaleur. Personne ne doutait que ce travail ne fût juste, lorsque, il y a quelques années, M. Rudberg, à Upsala, publia un travail sur la dilatation de l'air atmosphérique qui ne confirma point le nombre de M. Gay-Lussac, car ses observations donnaient 0,3646.

(1) Extrait du *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 165.

Mais M. Rudberg ne s'est occupé que de la dilatation de l'air atmosphérique, et il n'a point examiné les autres gaz. Malheureusement la mort l'a empêché de compléter cette partie de ses recherches, et comme personne, depuis lui, ne s'est occupé de ce sujet, on ne sait lequel des deux nombres précédents est exact, et l'on ignore, en conséquence, si l'une des lois les plus générales de la physique, la dilatation uniforme de tous les gaz, est vraie ou fausse.

M. Magnus a entrepris de nouvelles recherches sur ce sujet, parce qu'il croyait possible que les deux nombres, celui de M. Gay-Lussac et celui de M. Rudberg, pussent être justes. Car M. Gay-Lussac a observé la dilatation de l'air à pression constante, tandis que M. Rudberg l'a observé à volume constant et à pression variable. M. Magnus a employé la méthode de M. Gay-Lussac, espérant qu'elle fournirait le moyen de découvrir la véritable cause de la différence entre les deux résultats. Il est clair que M. Gay-Lussac ne croyait pas sa première méthode assez exacte, car sans cela, il n'aurait pas imaginé la seconde. C'est celle-ci que l'auteur a employée, presque tout à fait comme elle est décrite dans le *Traité de Physique* de M. Biot, t. I, p. 182. La seule différence consistait en ce que M. Gay-Lussac avait calibré ses tubes de manière qu'il pouvait observer directement les volumes de l'air à 0° et à 100°. M. Magnus, au contraire, a marqué avec un diamant, l'endroit où le mercure se tenait à ces températures, et quand l'expérience était finie, il pesait les tubes vides, les remplissait alors de mercure jusqu'à la marque du diamant pour le volume de l'air à 0°, les pesait de nouveau, et les remplissait de mercure jusqu'à la marque pour le volume à 100°, et les pesait de même. Pour être sûr que le mercure avait la même température, quand il remplissait les deux volumes, on plaçait les tubes dans un grand bain d'eau qu'on maintenait à une température constante. Comme il s'agissait de savoir jusqu'à quel point cette méthode était exacte, on pla-

çait toujours deux tubes à la fois, l'un à côté de l'autre, aux deux températures de la glace fondante et de la vapeur d'eau bouillante. Mais deux expériences tellement égales ne donnaient presque jamais le même résultat.

M. Magnus s'est donné toutes les peines possibles pour éviter toutes les causes d'erreur, et il a changé les dispositions de la caisse en tôle dans laquelle il exposait les tubes à la vapeur d'eau. Il a aussi éloigné, autant que possible, les causes locales des abaissements de température qui auraient pu avoir lieu, par la manière de chauffer, ou par d'autres circonstances; enfin, il a varié le calibre des tubes qu'il a employés. Mais, malgré tout cela, il lui a été impossible d'obtenir des résultats concordants.

La cause de l'incertitude de cette méthode dépend, à ce qu'il paraît, de ce qu'une goutte de mercure ne ferme pas complétement un tube, ce métal ne pouvant pas entrer dans les petites raies qui se trouvent sur les parois intérieures des tubes, et qui sont souvent si fines qu'il est impossible de les voir. Car si l'on plaçait les boules dans de la glace fondante, et plus tard dans les vapeurs de l'eau bouillante, et si on les refroidissait de nouveau jusqu'à la température de la glace fondante, l'air n'occupait presque jamais exactement le même volume qu'au commencement. Tantôt ce volume était plus petit, tantôt plus grand, suivant que l'air s'était échappé le long de la goutte de mercure, en refroidissant ou en échauffant la boule.

Les nombres suivants sont les résultats que l'auteur a obtenus par cette méthode, calculés pour la pression de 28 pouces P. à 0°: les nombres qui sont joints ensemble sont les résultats de deux expériences simultanées. S'il était permis de prendre la moyenne de ces nombres si peu correspondants, cette moyenne serait déjà bien plus petite que 0,375.

N°	Valeur	N°	Valeur	N°	Valeur	N°	Valeur
1	0,37386	5	0,36607	9	0,36972	13	0,36888
2	0,38269	6	0,36731	10	0,37140	14	0,36926
3	0,36912	7	0,36431	11	0,37062	15	0,36663
4	0,37654	8	0,35985	12	0,36903	16	0,36709
17	0,36569	21	0,36774	25	0,38769	29	0,37302
18	0,36229	22		26	0,36034	30	0,37211
19	0,36673	23	0,37254	27	0,37885	31	0,36815
20	0,35500	24	0,36351	28	0,36712	32	0,37514

Comme cette méthode ne présentait pas assez de certitude, M. Magnus s'arrêta à celle de M. Rudberg, la regardant comme préférable à toutes celles employées jusqu'à ce jour. Il ne changea rien à cette méthode, et l'employa telle qu'elle est décrite dans les *Annales de Poggendorff*, tome XLIV, page 119, pour déterminer la dilatation de l'air atmosphérique, de l'hydrogène; de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Pour calculer les résultats, il était nécessaire de connaître la dilatation du verre employé: l'auteur l'a déterminée de la même manière que MM. Dulong, Petit et Rudberg, c'est-à-dire par un thermomètre à déversement; il l'a trouvée = 0,002547 (moyenne de dix-huit expériences). MM. Dulong et Petit avaient trouvé 0,0025839, et M. Rudberg 0,002286. M. Rudberg pensait que la différence entre les résultats de MM. Dulong et Petit et les siens tenait à ce que les verres français étaient à base de soude, tandis que le verre suédois était un verre à base de potasse. L'analyse du verre employé dans ces recherches a donné :

Acide silicique 67,305 pour 100, alumine 1,258; chaux 11,892; potasse 12,404; soude 7,141. Ce verre contenait donc moitié potasse et moitié soude.

Pour calculer la température des vapeurs d'eau par l'observation du baromètre, M. Magnus a employé les corrections données par M. Egen dans les *Annales de Poggendorff*, tome XXVII, page 9, qui s'accordent avec la formule pour la tension des vapeurs d'eau de MM. Arago et Du-

long. Il a pris la température des vapeurs sous une pression de 28 pouces P. pour 100°.

Il est bon de remarquer que pour les huit expériences faites sur l'air atmosphérique, on a employé quatre tubes différents, et opéré quatre fois aussi sur des quantités différentes d'air. Pour les quatre expériences avec l'acide carbonique, on a employé trois tubes différents : l'acide était toujours retiré du bicarbonate de soude par l'acide sulfurique ; et pour être sûr qu'il ne contenait pas de vapeurs sulfuriques, on le faisait passer à travers une dissolution de bicarbonate de soude. Pour le dessécher, on le faisait passer à travers un tube de trois pieds de longueur rempli de chlorure de calcium, ou bien on le laissait pendant quarante-huit heures en contact avec une quantité considérable du même sel. Pour les trois expériences avec l'acide sulfureux, on a employé trois tubes différents. Le gaz était toujours produit par de l'acide sulfurique et du mercure : afin de lui enlever l'acide sulfurique qu'il avait pu entraîner, on le faisait arriver dans une solution de sulfate de potasse, et de là dans un tube de quatre pieds rempli de chlorure de calcium. Dans une seconde expérience, le gaz fut conduit, non plus à travers une solution de sulfate de potasse, mais d'abord à travers un tube étroit de six pieds de long, maintenu à une basse température, et ensuite à travers le tube contenant le chlorure de calcium. Enfin la troisième quantité a été pendant quarante-huit heures en contact avec du chlorure de calcium. Voilà les résultats qu'on a obtenus :

	L'air atmosphérique.		Hydrogène.	Ac. carbonique.	Ac. sulfureux.
	0,367241	0,367899	0,365530	0,368319	0,389761
	0,365032	0,365984	0,365701	0,369078	0,383884
	0,366033	0,366596	0,365829	0,368404	0,383209
	0,366164	0,367154	0,365577	0,370547	
Moyenne..	0,366508		0,365659	0,369087	0,385618

Les différentes manières de dessécher les gaz sont, comme on le voit, sans influence sur les résultats. Mais la dilata-

tion de l'acide carbonique est sans doute un peu plus grande que celle de l'air atmosphérique, et celle de l'acide sulfureux est encore plus grande que celle de l'acide carbonique. Celle de l'hydrogène paraît, au contraire, être un peu plus petite que celle de l'air atmosphérique. Les différences ne sont pas bien considérables, mais elles se montrent dans chaque expérience.

On voit donc que la loi de la dilatation égale des gaz n'est pas rigoureusement juste. L'auteur est de l'opinion que les petites différences qu'on observe à cet égard proviennent de ce que les gaz compressibles ne suivent pas la loi de Mariotte; car les écarts de cette loi se montrent non-seulement tout près de leur point de condensation, mais aussi à une pression qui est de quelques atmosphères plus basse, comme MM. Œrsted et Despretz l'ont démontré, et comme l'auteur lui-même l'a trouvé en répétant leurs expériences. Cependant il est possible que les différents gaz se dilatent différemment, et la différence entre la dilatation de l'hydrogène et de l'air atmosphérique paraît confirmer cette opinion. La détermination de la dilatation des vapeurs pourrait éclairer ce point, et l'auteur s'est proposé de faire des recherches sur cette question.

Tous les coefficients des différents gaz ne sont au reste que très-peu éloignés du nombre 0,366 que l'auteur a trouvé pour l'air atmosphérique, d'où l'on voit que le coefficient 0,375 n'est pas juste.

M. Rudberg a trouvé la dilatation de l'air atmosphérique dans son premier travail = 0,3647, et dans le second = 0,36457; moyenne des deux coefficients = 0,36463. M. Magnus, au contraire, a trouvé 0,3665, et le nombre le plus petit qu'il ait obtenu est encore 0,3650. La différence entre les deux résultats devient encore plus grande si l'on réfléchit que le nombre de M. Rudberg est la dilatation de 0° jusqu'à la température de l'eau bouillante, sous une pression de 760 millimèt., tandis que celui de M. Ma-

gnus donne la dilatation jusqu'à la température de l'eau bouillante, sous une pression de 28 pouces P. Mais ces deux températures sont différentes, et si l'on calcule le coefficient de M. Magnus pour la pression de 760 millimètres, il devient = 0,366782.

La différence entre ce résultat et celui de M. Rudberg, quoique très-petite, se répète dans chaque expérience. L'auteur n'en a pas pu trouver jusqu'à présent la cause, mais il espère qu'il réussira à la saisir en continuant son travail.

Recherches sur les courants d'induction dus à l'aimantation du fer par l'électricité ordinaire ;

PAR M. H.-W. DOVE.

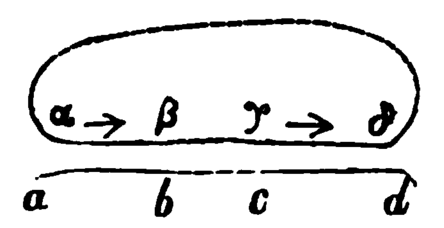
Une masse quelconque de fer, soumise à l'influence du courant électrique de courte durée qui opère la décharge d'une batterie, se trouve instantanément affectée d'un état magnétique qu'il serait impossible de démontrer sans ralentir le courant, et devient par-là même capable de développer dans un circuit conducteur voisin des courants d'induction. Ces courants se distinguent par plusieurs qualités remarquables de ceux qui doivent leur origine à l'aimantation du fer, au moyen d'appareils galvaniques ou thermo-électriques. Les expériences qui vont être rapportées tendent à faire connaître plus particulièrement ces différences. Leur résultat est en général, que dans le fer soumis à l'action des courants électriques de toute espèce, il se présente deux phénomènes bien distincts l'un de l'autre, savoir des courants électriques et de polarité magnétique. Dans toutes les recherches de ce genre qu'on a faites jusqu'à présent, la formation des courants électriques étant plus ou moins contrariée, l'effet de cette polarité magnétique a toujours prévalu sur l'effet opposé des

courants développés simultanément dans le fer. Au contraire, dans les expériences dont on va lire la relation, on verra, les conditions restant d'ailleurs sensiblement les mêmes, un renversement complet de ces phénomènes, c'est-à-dire que les courants électriques favorisés dans leur formation, pourront faire équilibre aux effets produits par le magnétisme au point de les neutraliser entièrement et même leur devenir supérieurs. Or, il est important de remarquer que ce renversement ne se fait pas en même temps pour les effets physiologiques, calorifiques et d'aimantation des courants secondaires, en sorte qu'un dispositif d'expérience capable d'augmenter encore la puissance de l'un de ces effets peut déjà considérablement en affaiblir un autre. On voit par-là, que toutes les explications qu'on a pu donner de l'un de ces phénomènes pris séparément et de ses nombreuses modifications ont nécessairement dû porter à faux. D'ailleurs ce n'est que lorsqu'il commence et lorsqu'il cesse, et non pendant toute sa durée, qu'un courant électrique continu provoque des courants secondaires dans un circuit conducteur voisin ; ces courants, au surplus, ne sont qu'instantanés. Au contraire, pendant tout le temps qu'il subsiste, le courant primitif donne lieu dans une masse de fer soumise à son action au développement de magnétisme, qui n'atteint son maximum d'intensité qu'au bout d'un espace de temps très-sensible. Il est donc évident que les courants électriques admis par Ampère pour expliquer le magnétisme, et qui circuleraient incessamment autour de chaque molécule de fer, se distinguent de tous les courants jusqu'ici connus en ce qu'ils se forment pendant la durée du courant primitif, c'est-à-dire dans des conditions où jamais d'autres courants ne prennent leur origine. On verra de plus, dans les expériences que je vais exposer, que les courants électriques dont la présence peut être constatée lors de l'aimantation du fer par un courant primitif, bien loin d'être la cause des phénomènes magnétiques qu'il présente,

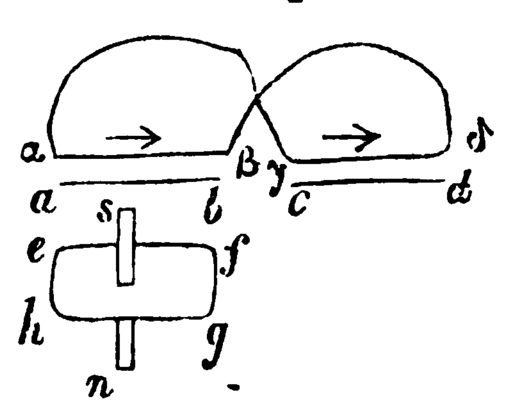
exercent un effet absolument contraire, et peuvent non-seulement neutraliser entièrement son effet à lui propre, mais même lui devenir supérieurs. Or, comme il n'est guère conforme aux lois de la logique d'identifier et en conséquence d'affecter du même nom deux forces, dont l'une commence à agir dans des conditions où l'autre ne saurait jamais se montrer, et qui, mises en action dans le même corps, se contrarient de manière à prévaloir tantôt l'une, tantôt l'autre, ne serait-il pas désormais nécessaire de regarder l'électricité et le magnétisme comme deux agents distincts l'un de l'autre?

Pour fixer les idées, je m'attacherai d'abord à démontrer, à l'aide d'une figure dégagée autant que possible de tous les accessoires, l'appareil qui m'a servi à ces recherches, ainsi que les résultats que j'ai obtenus; j'en ferai suivre ensuite la description détaillée.

Concevons deux fils conducteurs égaux *ab* et *cd*, communiquant entre eux par un fil *bc* et traversés par un courant



électrique continu; ce courant, en cessant d'exister, développera dans deux fils $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$ parallèles aux premiers, un courant d'induction marchant dans le même sens. Au contraire, que les points de jonction soient renversés, de manière que α communique à γ et β à δ, alors les courants secondaires parcourant le circuit $\alpha\beta\gamma\delta$ dans des directions opposées, se neutraliseront réciproquement, vu l'égalité parfaite de $\alpha\beta$, $\gamma\delta$. Maintenant, qu'on imagine auprès de *ab*



un second circuit *efgh*, il est évident que le courant d'induction qui le parcourra réagira sur *ab* et $\alpha\beta$, et bien entendu pour contrarier et pour ainsi dire ralentir ces courants, à cause de sa direction qui est la même que la leur. Mais cette réaction se faisant sentir également dans toutes les parties du courant *abcd*, l'effet de *cd* sur $\gamma\delta$ est diminué juste d'autant que l'effet de *ab* sur $\alpha\beta$, en sorte l'équilibre qui subsistait antérieurement dans le circuit $\alpha\beta\gamma\delta$ ne pourra pas en être affecté. Au contraire, la réaction exercée par *efgh* sur $\alpha\beta$ fera cesser aussitôt cet équilibre, du moins pour cette classe d'appareils thermoscopiques, qui deviennent moins sensibles à la même quantité d'électricité, lorsqu'elle met à parcourir le même circuit un espace de temps plus considérable. Cette classe d'appareils, comme je l'ai démontré dans un précédent Mémoire (*Pogg. Ann.*, t. XLIX, p. 72), se compose en particulier du corps animal et de la spire électrodynamique servant à l'aimantation d'une aiguille d'acier, tandis que le galvanomètre n'accuse en aucune manière les modifications du courant. Il est aisé de voir, d'ailleurs, que les courants d'induction dont ces appareils indiquent la présence dans le fil $\alpha\beta\gamma\delta$, sitôt que l'équilibre y aura été détruit par la réaction du circuit *efgh*, seront dirigés de β en α, puisque le courant $\gamma\delta$, qui n'a pas éprouvé de ralentissement, doit nécessairement l'emporter sur $\alpha\beta$. Hâtons-nous d'ajouter que ces phénomènes d'induction doivent être attribués uniquement à l'effet de *efgh* sur $\alpha\beta$, l'effet direct de *ab* sur $\alpha\beta$ n'étant aucunement diminué par la présence de *efgh*; sans cela il ne serait guère possible d'appliquer aux appareils d'induction le principe de la multiplication au moyen d'un grand nombre de tours de fils dans le voisinage d'un même courant inducteur.

Maintenant substituons au circuit *efgh* une barre de fer *sn* dont l'axe longitudinal soit perpendiculaire au plan de ce circuit; cette barre deviendra magnétique sous l'influence du courant primitif *ab*. Que ce courant cesse d'agir, alors

le magnétisme de la barre cessant au même instant, développera en $\alpha\beta$ un courant dirigé dans le même sens que celui qui doit son origine à la rupture du courant inducteur *ab*. L'équilibre qui subsistait dans le système $\alpha\beta\gamma\delta$ sera donc encore détruit, mais cette fois-ci tous les appareils rhéoscopiques accuseront la présence d'un courant dirigé dans le sens inverse, de α en β, parce que $\alpha\beta$, renforcé par l'effet de la barre de fer *sn*, doit sensiblement l'emporter sur $\gamma\delta$. Qu'on s'imagine cet électro-aimant *sn* enveloppé d'un circuit métallique *efgh*, il est évident que lors de la rupture du courant *abcd* une plus grande quantité d'électricité sera mise en mouvement dans la portion $\alpha\beta$ du circuit $\alpha\beta\gamma\delta$ que dans $\gamma\delta$, mais que le mouvement de cette électricité sera nécessairement ralenti dans $\alpha\beta$, à cause de la réaction du courant *efgh*.

Or, il est trois cas possibles :

1°. Le surcroît de la quantité d'électricité augmente plus un effet quelconque du courant d'induction, que le ralentissement de ce courant ne tend à affaiblir ce même effet.

2°. Le surcroît de la quantité d'électricité se trouve exactement compensé par le ralentissement du courant.

3°. Le ralentissement du courant affaiblit davantage un effet quelconque du courant secondaire, que le surcroît d'électricité ne tend à l'augmenter.

Dans le premier cas, le courant sera dirigé de α en β; dans le second, l'équilibre ne sera point troublé; dans le troisième, enfin, le courant sera dirigé de β en α. Dans toutes les expériences d'induction qu'on a faites jusqu'à présent, il n'y a toujours eu que le premier cas observé. Je vais montrer cependant qu'il n'est pas moins possible de réaliser le troisième, et même, par exception, le second cas, et qu'en outre, l'un des appareils rhéoscopiques accusant le premier cas, un autre peut accuser le troisième et l'inverse.

Un faisceau de fils de fer soigneusement isolés l'un de

l'autre exclut la formation de courants concentriques à la circonférence de sa coupe, et qui l'envelopperaient tout entier. Au contraire, qu'on l'enferme dans une gaîne de laiton, il est aisé de voir alors que le faisceau répondra à l'électro-aimant *sn*, et l'enveloppe métallique au circuit conducteur fermé *efgh*. S'agit-il d'une barre de fer solide, sa surface convexe devra être identifiée avec le circuit *efgh* et l'enveloppe de laiton du faisceau de fils de fer.

Admettons enfin qu'à côté de *cd* se trouve un système semblable *s'n'* et *e'f'g'h'*, alors l'équilibre des courants dans le circuit $\alpha\beta\gamma\delta$ étant troublé des deux parts, la direction du courant secondaire indiquera facilement celle des sources d'induction qui sera la plus puissante. Rien de plus aisé, par conséquent, que de rétablir l'équilibre en modifiant convenablement cette source; et c'est ainsi qu'un appareil de ce genre peut servir à des mesures relatives fort exactes.

Dans la construction de cet appareil, il est convenable, afin d'obtenir des effets suffisamment énergiques, de donner, tant aux courants primitifs *ab* et *cd* qu'aux courants secondaires $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$, la forme d'hélices; les hélices secondaires, soigneusement isolées, entourent de leurs plis les hélices primitives; celles-ci, à leur tour, contiennent les barreaux de fer qui doivent être soumis à leur action. Cet appareil, auquel j'ai donné le nom d'*inducteur différentiel*, a été exécuté par l'habile artiste M. Kleiner, à Berlin.

I. *Inducteur différentiel.*

Deux fils de cuivre rouge, *ab* et *cd*, chacun de 32' de longueur et de 0''',5 de diamètre, ont été roulés en hélice sur deux gros tubes de verre d'un pied de long et d'un pouce d'ouverture, de manière à former quatre-vingts plis. On les a ensuite enduits d'une épaisse couche de gomme-laque, jusqu'à les faire disparaître entièrement; le tout a été

recouvert de papier. L'extrémité *a* de l'un de ces fils est en contact métallique avec l'armature intérieure d'une batterie de bouteilles de Leyde isolée, dont l'intérieur communique de la même manière à l'extrémité *d*. La charge de cette batterie se mesure en comptant le nombre d'étincelles qui éclatent entre les deux boutons d'une bouteille de *Lane*, qui communique à la batterie par cascade. Deux autres hélices parfaitement semblables, $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$, roulées dans le même sens et composées du même nombre de plis, mais dont le tube en carton a plus de capacité, en sorte que la longueur de leurs fils est de 45' pour chacune, sont destinées à recevoir dans leur intérieur les hélices primitives. Les deux bouts de chacune des hélices secondaires sont disposés de manière à se trouver enfin du même côté de l'appareil; l'extrémité opposée de chaque fil est donc en forme de ligne droite ramenée sur ses pas tout le long de l'espèce de cuirasse de gomme-laque dont l'hélice est revêtue; pendant ce trajet, le fil, pour plus de sûreté, se trouve logé dans un tube de verre adapté au corps de la spire au moyen de rubans de soie et de supports de matière isolante. De ces quatre bouts de fil α, β, γ, δ, deux communiquent entre eux par l'effet d'un fil de traverse (à l'instar des fils *ab* et *cd*); les deux autres se terminent tantôt en cylindres à commotion, propres à établir le courant à travers le corps de l'homme; tantôt c'est une spire électro-dynamique renfermant une aiguille parfaitement exempte de magnétisme, à l'aide de laquelle ils communiquent entre eux; tantôt encore c'est un galvanomètre; dans d'autres cas j'ai dû me servir de fer doux entouré d'une hélice, d'un appareil à décomposer l'eau, d'un thermomètre électrique à air, d'un thermomètre métallique de Breguet, d'une grenouille convenablement préparée, d'un condensateur ou enfin d'un appareil composé de deux pointes métalliques en regard et d'une plaque de résine mince interposée, servant à la production de figures de

Lichtenberg et propres à indiquer la direction d'un courant instantané. Les hélices secondaires formant ainsi un circuit conducteur parfait et renfermant dans l'intérieur de leur tube les hélices primitives en communication entre elles et avec la batterie, reposent chacune sur deux colonnes de verre enduites de gomme-laque ; ces colonnes, de 0",75 d'épaisseur, viennent, à la hauteur de 8",5, s'embrancher en forme d'Y au moyen d'une pièce intermédiaire de laiton ; la longueur des branches est de 3", et leur plus grand écartement est de 1",5. On voit, par la disposition parallèle des tubes de verre des hélices primitives, qu'on y pourra introduire à volonté les cylindres ou les faisceaux de fils métalliques dont on voudra étudier comparativement les effets d'induction.

Cet appareil, quoique originairement destiné à des recherches sur les courants d'induction dus à l'électricité ordinaire, est encore d'un usage fort commode pour celles où l'on se sert de piles voltaïques ou thermo-électriques. Dans ce cas, cependant, il est préférable, afin d'obtenir des effets plus énergiques, de composer le circuit inducteur de plus gros fils, et de faire faire un plus grand nombre de tours au circuit secondaire ; par contre, on pourra être plus facile sur le point de l'isolation. Aussi n'est-ce que par ces trois points que l'appareil qui me servit à ces recherches diffère de celui que je viens de décrire. Les hélices inductrices dont le fil a 2'",5 de diamètre sont roulées sur de grosses vis en bois, en sorte que leurs plis répondent au pas de la vis ; celles-ci sont percées de part en part dans le sens de leur axe, de manière à offrir un vide cylindrique d'un pouce d'ouverture. Elles se logent dans le creux de deux grosses bobines de bois, sur lesquelles sont roulés deux fils de cuivre rouge couverts de soie, chacun de 400' de longueur et de 0'",5 ligne de diamètre.

Les barres métalliques que j'ai introduites dans le tube des hélices primitives étaient en partie cylindriques, en

partie prismatiques à coupe carrée. Les cylindres avaient tous 11″7‴ de longueur sur 11‴,5 de diamètre. J'en ai employé treize, savoir : *laiton*, *étain*, *zinc*, *plomb*, *acier trempé* et *non trempé*, *fer battu* extrêmement *doux*, *fonte grise* et *fonte blanche*, à *souffle chaud* et à *souffle froid*. Je me suis servi, en outre, de canons de fusils, les uns fendus dans le sens de leur axe, les autres intacts; d'un tube de *laiton* intact et d'un autre également fendu, de tubes de *plomb*, d'*étain*, de *nickel* et de *tôle de fer*; tous ces tubes ayant les mêmes dimensions que les cylindres. J'ai eu encore quatre espèces de fils de *fer doux* de 0,70, 1,02, 1,46, 2,67 de ligne de diamètre, ceux du premier numéro étant vernis avec beaucoup de soin. J'en ai fait des faisceaux de la longueur des cylindres. D'autres faisceaux ont été composés de fils d'*acier non trempé* de 0‴,57, de fils d'*acier trempé* de 0‴,87, et de fils de *laiton*, de *cuivre*, de *plomb*, de *zinc*, de *bismuth*, d'*antimoine* et d'*étain*. J'ai aussi construit des cylindres de *copeaux de fer* très-fins, renfermés dans des tubes de verre; d'autres encore, rappelant l'image des piles sèches, de plusieurs centaines de lames d'*acier*, de *fer battu* et de *ferblanc*, toutes de 9‴ de diamètre, des rondelles de papier se trouvant interposées entre les lames métalliques; enfin un cylindre de lames de *ferblanc* alternant avec des pièces de monnaie en *argent*. Les barres prismatiques étaient longues de 18″ sur 5‴ d'épaisseur; il y en avait de *nickel*, d'*antimoine*, de *bismuth*, de *zinc*, de *plomb*, de *cuivre rouge*, de *fer* et de *laiton*. L'*or*, l'*argent*, le *platine* et l'*iridium* ont été étudiés en forme de lames longitudinales repliées plusieurs fois sur elles-mêmes. Voici les résultats de ces expériences.

Lorsqu'on opère la décharge de la batterie à travers les hélices primitives, le corps humain, interposé dans le circuit secondaire dont les hélices sont réunies de manière à se faire continuation ($\alpha\beta\gamma\delta$), ressent le choc du courant

d'induction. La force de la commotion se trouve sensiblement modifiée par l'introduction de substances métalliques dans les tubes antérieurement vides des hélices primitives. Cependant, pour peu que cette modification soit légère, il n'est pas aisé de dire si c'est en plus ou en moins qu'elle s'est faite, et il faut avoir recours à d'autres moyens pour s'en assurer. Au contraire, quand les hélices du circuit secondaire sont réunies en sens inverse ($\alpha\beta\delta\gamma$), de manière à se neutraliser réciproquement, tous les appareils rhéoscopiques annoncent un état d'équilibre parfait, qui ne cède qu'à l'introduction d'un barreau métallique quelconque dans le tube de l'une des spires inductrices. Malheureusement le courant instantané dont le circuit secondaire est dès-lors traversé, n'a aucune prise sur l'aiguille du multiplicateur, dont il franchit sans doute les différents plis malgré tout le soin qu'on a pu prendre pour les isoler; il n'exerce aucune action sur le fer doux, et, traversant une solution d'iodure de potassium, il ne donne lieu à aucune réaction chimique. Il ne me restait donc plus, pour m'assurer de la direction de ces courants, que la méthode indiquée par M. Riess au moyen du condensateur et des figures projetées par l'étincelle électrique sur des gâteaux de résine placés entre deux pointes métalliques, et, en outre, un mode d'expérimentation physiologique, dont j'ai découvert les avantages dans le cours même de mes recherches. Voici d'ailleurs les faits que j'ai pu constater.

II. *Effets électroscopiques et physiologiques du courant d'induction.*

1°. L'effet physiologique du courant d'induction développé dans le circuit secondaire par suite de la décharge de la batterie à travers les hélices primitives, est sensiblement affaibli par tous les métaux réputés non magnétiques, et d'autant plus que le métal est meilleur conducteur. Cette diminution est donc beaucoup moindre pour l'*antimoine*, le

bismuth et le *plomb* que pour le *cuivre* tant *rouge* que *jaune*. Les hélices s'équilibrant d'abord, la commotion sera donc d'autant plus violente que le métal introduit dans le creux d'une des hélices primitives sera meilleur conducteur. Or, le condensateur et les figures tracées par le courant sur la résine accusant un courant, qui aurait marché dans le sens de celui de l'hélice secondaire qui entoure l'hélice primitive vide, il s'ensuit que la commotion ne peut être due qu'à l'effet *en moins* du métal introduit dans l'autre spire inductrice sur le courant d'induction de l'hélice secondaire correspondante.

2°. Maintenant, qu'au lieu d'un cylindre métallique solide ou d'un tube de métal, on introduise dans le creux de l'une des hélices inductrices une spire de fil de cuivre revêtu de soie et enroulé sur un tube de carton, l'équilibre qui subsiste dans le circuit secondaire n'en sera point troublé tant que les bouts de ce fil ne communiqueront pas; il sera détruit au contraire aussitôt que ce contact sera effectué. Qu'à la place d'un simple fil de cuivre, on en prenne un qui soit replié sur lui-même dans toute sa longueur, de manière à former, enroulé sur le tube, deux spires d'un égal nombre de plis, mais mêlées en sens inverse, en communiquant à l'instar du circuit secondaire, on pourra réunir les deux bouts de ce fil sans que l'équilibre soit affecté. Il est facile de voir que la spire à simple pli devait son effet au courant d'induction qui la parcourait en réagissant sur celui du circuit secondaire, tandis que celle à double pli ne pouvait se montrer qu'inefficace, deux courants opposés s'y détruisant, aussi bien que dans les hélices d'induction.

3°. On sent dès-lors qu'il est de rigueur que des courants parfaitement semblables se développent tout aussi bien dans des cylindres solides et dans des tubes de métal; d'ailleurs l'expérience montre que l'action en moins de ces masses diminue sensiblement pour les premières par une solution de continuité dans le sens de leur axe, ainsi donc, par exemple,

en remplaçant un cylindre de *laiton* par un faisceau du même métal dûment isolés et de même longueur; pour les tubes, en les fendant longitudinalement. Les faisceaux de fils de *laiton* sont moins efficaces pour affaiblir les courants d'induction de l'hélice secondaire correspondante, qu'un tube clos des mêmes dimensions, quoique d'une masse incomparablement plus petite. Rien de plus aisé, en conséquence, que de s'assurer si c'est à l'affaiblissement de l'hélice correspondante qu'est due la commotion que produit un barreau métallique quelconque; il n'y a qu'à introduire dans le vide de l'autre spire des fils de *laiton* en certain no mbre, à l'aide desquels on parviendra toujours à rétablir l'équilibre.

4°. Le *fer forgé*, *l'acier trempé* et *non trempé*, *la fonte grise* ou *blanche*, tant en forme de cylindres et de barres prismatiques de canons de fusil et de tubes soudés clos dans le sens de leur axe, agissent toujours pour *diminuer* l'effet physiologique du courant d'induction. C'est ce qui a lieu également pour les piles de *lames d'acier*, de *fer* et de *fer-blanc*, les substances interposées étant de nature isolante ou ne l'étant pas. Dans toutes ces expériences j'ai vu le condensateur et les figures de résine accuser un courant dans le sens de celui de l'hélice vide. Cependant ces différentes sortes de fer ne sont pas toutes également efficaces; car, les hélices étant en équilibre, l'immission simultanée dans leurs tubes de deux cylindres de différentes espèces de fer ne manquera jamais de donner naissance à un courant assez intense pour agiter vivement les membres d'une grenouille préparée, reposant sur un plan de matière isolante et faisant partie du circuit secondaire.

5°. Au contraire, l'effet physiologique se trouve considérablement *augmenté* par l'introduction dans l'intérieur des hélices de faisceaux de *fils de fer* isolés. Ainsi, par exemple, les hélices d'induction communiquant de manière à se faire simplement continuation, la commotion n'est ressentie que jusque dans les poignets des deux mains; l'introduction

d'un faisceau de *fils de fer* propage aussitôt la commotion jusqu'au delà de la moitié du biceps brachial. Hâtons-nous d'ajouter que cette fois-ci le condensateur, aussi bien que les traces électriques sur la résine, indiquent que le courant a marché dans le sens inverse des précédents, c'est-à-dire dans celui de l'hélice qui renferme le faisceau.

6°. Maintenant, enveloppons un faisceau de *fils de fer* isolés l'un de l'autre d'une gaîne en *cuivre jaune* close dans le sens de son axe; cet appareil agira tout à fait à l'instar d'un cylindre de fer solide, c'est-à-dire qu'en diminuant l'effet de l'hélice dans le creux de laquelle il sera logé, il donnera naissance à un courant d'induction marchant dans le sens de celui de l'hélice vide; la même chose aura lieu en revêtant un faisceau des plis d'un fil de *cuivre*, dont les deux bouts devront être mis en contact métallique. Quand ce fil est *d'argentan*, au lieu de *cuivre*, l'effet *en moins* de l'hélice est extrêmement peu sensible, à cause de la mauvaise conductibilité de cet alliage; et il ne serait pas impossible qu'en augmentant le nombre de *fils de fer* dans l'intérieur, l'on finît par obtenir l'effet opposé. En roulant la spire de cuivre de la manière décrite n° 2, elle reste absolument inefficace; en sorte qu'un faisceau de *fils de fer* placé dans son tube, en balance exactement un autre de même dimension, mais dépourvu d'enveloppe métallique.

7°. Les hélices s'équilibrant d'abord, une barre solide de *nickel* ne donne lieu qu'à une commotion à peine sensible. Cependant le courant est dirigé dans le sens de l'hélice qui la renferme. Une masse solide de *nickel* augmente par conséquent l'effet d'induction, tandis qu'un solide de fer tend à l'affaiblir. Au reste, la polarité magnétique que la barre de *nickel* pourrait avoir possédée avant l'expérience, n'entre point ici en ligne de compte, puisqu'en renversant la position du pôle, la direction du courant secondaire n'est pas changée.

8°. Il s'entend que tous les résultats sont absolument indé-

pendants de la position relative des courants primitifs, secondaires et des substances métalliques, dont on veut étudier les effets; d'ailleurs j'ai expérimenté qu'on les obtient tout de même en faisant passer par les hélices extérieures la décharge de la batterie, et en intercalant dans le circuit intérieur les appareils rhéoscopiques.

9°. On reconnaît qu'une barre métallique accroît l'effet physiologique du courant secondaire, lorsqu'on peut rétablir l'équilibre à l'aide de fils de fer introduits successivement dans le tube inducteur vide. Il est convenable, pour cette sorte de recherches, de se servir de fils d'un petit diamètre; car chaque fil figurant un cylindre, et pouvant en conséquence agir pour affaiblir l'induction, il est visible que pour une grosseur donnée de ces fils, il y en aura un certain nombre qui restera absolument inefficace. J'ai réussi en effet pour la plus grosse espèce, et pour une charge déterminée des jarres, à découvrir une combinaison de ce genre à peu près inefficace. On sent que ce nombre de fils doit constamment être dépassé, quand il s'agit de mesurer l'effet *en plus* d'une autre substance métallique quelconque; il faut donc préalablement s'en instruire par l'expérience.

Pour faire davantage ressortir les différences entre les résultats des expériences que je viens de décrire et ceux qui ont été obtenus par l'aimantation du fer, à l'aide d'une *pile galvanique* ou *thermo-électrique*, je m'en vais rappeler succinctement quelques points d'un travail assez étendu sur ce sujet, que j'ai présenté à l'Académie des Sciences de Berlin, en octobre 1839 (Rapports de l'Acad., 1839, p. 163, et *Pogg. Ann.*, t. XLIX, p. 70). Dans le cours de ces recherches j'ai trouvé :

10°. Lors de la rupture du circuit galvanique ou thermo-électrique, le galvanomètre accuse un courant dirigé dans le sens de celle des hélices dont le tube renferme une masse de *fer* quelconque, soit un faisceau à découvert ou bien logé dans un tube métallique tantôt clos, tantôt fendu dans toute

sa longueur, soit des cylindres solides ou creux de *fer forgé doux*, d'*acier trempé* ou *non trempé*, de *fonte blanche* ou *grise*, de tubes de verre remplis de *limaille de fer*, ou même un barreau de *nickel* ou un tube de nickel ou d'*argentan*. Les solutions de continuité se sont trouvées sans effet appréciable au galvanomètre. Quant aux cylindres de métaux réputés *non magnétiques*, ils sont inactifs. Les résultats galvanométriques s'accordent tout à fait avec ceux de l'aimantation du fer doux par le courant d'induction.

11°. Il n'en est pas de même pour ce qui concerne l'effet physiologique de ces courants d'induction. Cet effet s'accroît sans doute par l'introduction d'une masse de *fer* quelconque, mais on le voit s'exalter singulièrement par les solutions de continuité parallèles à l'axe, à tel point que deux courants, dus l'un à un cylindre de *fer solide* et l'autre à un *faisceau à découvert*, et se neutralisant exactement au galvanomètre, donnent une violente secousse dans le sens du faisceau, tandis que l'équilibre étant rétabli pour le corps de l'homme, l'aiguille du galvanomètre se trouve vivement agitée par un courant qui marche dans le sens du *solide*. Or, dès qu'on enveloppe ce faisceau d'un tube longitudinalement clos, son mode d'action se rapproche tout à fait de celui du cylindre; c'est-à-dire que ce procédé amoindrit extraordinairement son effet physiologique, sans cependant exercer d'influence appréciable au galvanomètre. Il va sans dire que cette gaîne métallique pourra encore être remplacée par un simple fil roulé en hélice autour du faisceau, ainsi que je l'ai décrit 2°, et que ce fil sera d'autant plus actif pour en affaiblir l'effet, qu'il sera lui-même meilleur conducteur. Un fil d'*argentan* sera donc par exemple moins efficace qu'un fil de *cuivre* des mêmes dimensions. Les spires à double pli communiquant à la manière des hélices d'induction ont tout aussi peu d'effet que deux hélices contraires (dextrorsum et sinistrorsum), à la suite l'une de l'autre, ou bien encore que les hélices à plis sim-

ple, mais à bouts libres. Quant aux cylindres de métaux *non magnétiques*, ils affaiblissent l'action de l'hélice qui les renferme.

Le résultat de ces expériences est donc, en général, qu'une enveloppe métallique bonne conductrice quelconque, est tout aussi active pour ralentir le courant d'induction dû au magnétisme du faisceau qu'elle entoure, que la réunion des divers fils de ce faisceau en une masse métallique continue (1).

12°. Il s'ensuit que lorsqu'on met en opposition dans les tubes inducteurs un faisceau et un cylindre de fer solide, c'est la *différence* de leurs actions qu'on observe en se servant, pour les aimanter, de courants électriques continus; c'est au contraire leur *somme*, en se servant d'électricité ordinaire. Dans le premier cas on pourra rétablir l'équilibre à l'aide de *fils de fer*, dans le second à l'aide de *fils de laiton*.

III. *Aimantation de l'acier trempé par le courant d'induction.*

Pour éviter les nombreuses alternatives indiquées par M. Savary, je me suis constamment servi d'aiguilles à coudre assez grosses; la longueur du fil de la spire électro-dynamique a toujours été la même, ainsi que la charge de la batterie de Leyde.

13°. Les hélices vides se faisant équilibre, j'ai successivement introduit dans l'une d'elles des lames d'*iridium*, de *platine*, d'*or* et d'*argent*; des barres de *cuivre rouge* et *jaune*,

---

(1) M. Henry, Amérique du nord, en est venu dans son second Mémoire à des conclusions semblables; l'appareil dont il a fait usage ne se distingue du mien qu'en ce que le courant accéléré (à l'effet physiologique puissant) n'y est pas produit à l'aide d'un faisceau à découvert, mais d'une spirale composée d'un long ruban de cuivre enroulé sur lui-même; qu'en conséquence l'écran de ralentissement n'a pas non plus la forme d'une gaîne cylindrique. M. Henry ne paraît pas avoir eu connaissance de mon travail publié il y a deux ans.

d'*étain*, de *zinc* et de *plomb*; des barres d'*alliage*, 1 atome de *cuivre*, 1 de *bismuth*; 3 *cuivre*, 1 *antimoine*; 1 *zinc*, 1 *bismuth*; une barre d'un alliage *cuivre*, *étain*, *plomb*, *zinc*, *antimoine*; une autre d'un alliage *plomb* et *fer*; une troisième d'un alliage *laiton* et *fer*; une barre de *bronze*; des lames composées de différentes substances métalliques, alternant en sens latéral et jointes par la fusion; il y en avait de *cuivre*, *antimoine*; *bronze*, *antimoine*; *bismuth*, *antimoine*. Dans toutes ces expériences l'équilibre étant détruit, la polarité magnétique de l'aiguille d'acier soumise à l'action du courant secondaire, a constamment indiqué qu'il avait marché dans le sens de celui de l'hélice vide. Quand le barreau introduit était simplement d'*antimoine* ou de *bismuth*, ou bien d'un alliage 1 atome d'*antimoine*, 1 de *bismuth*, ou 1 *antimoine*, 3 *bismuth*, l'équilibre des hélices ne s'en ressentait point. Au contraire, quand j'avais introduit dans l'un des tubes inducteurs, soit un faisceau de *fils de fer* à découvert, ou même pour des chocs de quelque énergie, enveloppé d'une gaîne métallique close, soit une pile de *lames d'acier*, de *fer* ou de *fer-blanc*, soit un cylindre de *fer battu*, d'*acier trempé* ou *non trempé*; de *fonte grise* ou *blanche*, de *limaille de fer*, soit enfin un tube ou barreau de *nickel*; les pôles qu'avait pris l'aiguille indiquaient une direction du courant telle qu'il était censé appartenir à l'hélice qui renfermait ces substances. Les solutions de continuité parallèles à l'axe augmentent encore singulièrement l'intensité de l'aimantation de l'acier produite par les courants secondaires dus à l'introduction de solides de *fer* dans le creux d'une des spires; à tel point que des faisceaux de *fils de fer* l'emportent de beaucoup sur des cylindres de *fer doux*, d'*acier* et de *fonte*, logés dans le creux de la spire opposée, quoique leur masse soint incomparablement plus petite. D'ailleurs, cette action si énergique exercée par les *faisceaux à découvert*, cesse quand on les entoure d'une enveloppe métallique; dès lors le cy-

lindre solide, sur lequel ils l'emportaient tantôt, se trouve à son tour être l'appareil le plus puissant. Le résultat de ces expériences est donc, en général, que pour l'effet d'aimantation d'aiguilles en acier, les courants électriques continus et les chocs de batterie présentent des *phénomènes semblables;* qu'en conséquence, la distinction qui a dû être admise pour l'effet physiologique développé dans le circuit secondaire par ces deux espèces de courants, ne saurait être étendue à l'effet d'aimantation, c'est-à-dire que le *fer* tend à augmenter cet effet, sous quelque forme qu'on l'introduise dans les tubes inducteurs.

IV. *Effets calorifiques du courant secondaire.*

L'échauffement d'un fil conducteur est tout à fait indépendant de la direction du courant qui le traverse. On sent dès-lors qu'un seul système d'hélices, dont le tube inducteur renferme les substances à étudier, suffit pleinement pour donner des mesures relatives de l'effet calorifique du courant secondaire. Je me suis servi pour ces expériences d'un thermomètre électrique à air et d'un thermomètre métallique de *Breguet.* Ces appareils accusant une élévation de température plus considérable, on avait affaire à des substances propres à augmenter l'effet inducteur de l'hélice; c'était l'inverse quand il y avait diminution de chaleur. Voici d'ailleurs le résultat de ces recherches :

15°. Le courant inducteur provenant de la décharge d'une batterie, l'effet calorifique se trouve constamment *affaibli* par l'introduction de *faisceaux* de *fils de fer,* de *solides* de *fer* et de *nickel;* ces substances se comportent donc, à cet égard, comme les substances *non magnétiques,* pour lesquelles M. *Riess* avait déjà constaté le même fait. Quand, au contraire, ce courant est continu, l'introduction d'une masse de fer de forme quelconque agit pour *accroître* l'effet calorifique développé dans le circuit d'induction.

16°. Voyons maintenant quels sont en dernière analyse les résultats de cette série d'expériences :

Solides de fer, électricité ordinaire. — L'immission d'un solide de fer quelconque dans l'une des hélices de l'inducteur différentiel n'exerce aucun effet appréciable, soit au galvanomètre, soit à l'aide de réactifs chimiques, soit enfin par l'aimantation du fer doux; par contre, le corps de l'homme interposé, le condensateur, les traces électriques sur de la résine, et l'aimantation de l'acier trempé, accusent un courant dirigé dans le même sens pour les trois premiers de ces appareils, pour le dernier en sens inverse; c'est-à-dire que ce dispositif d'expérience affaiblit l'action physiologique, électroscopique et calorifique du courant d'induction, mais qu'il en accroît l'effet d'aimantation.

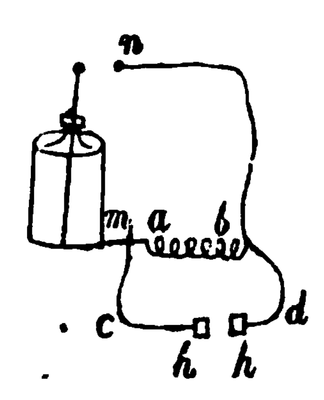
...... *Électricité galvanique.* — En faisant passer par le circuit primitif un courant continu, tous les appareils rhéoscopiques, indistinctement, se trouvent accuser une augmentation d'effet.

Faisceaux de fils de fer, électricité ordinaire. — L'immission d'un faisceau de fils de fer augmente singulièrement l'action physiologique, électroscopique et d'aimantation du courant secondaire; il n'y a que l'effet calorifique qui éprouve une perte sensible; en sorte que tous les appareils indiquent une même direction du courant, à l'exception toutefois du thermomètre, s'il était possible d'y constater cette circonstance.

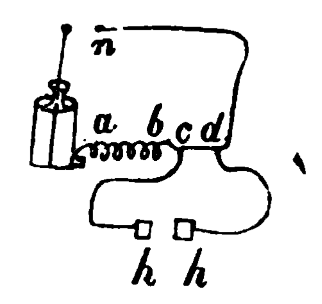
Électricité galvanique. — Tous les appareils, sans exception, indiquent une augmentation de l'effet du courant.

V. *Réaction des plis du circuit primitif.*

Soient *mn* le circuit de décharge d'une bouteille de Leyde, *ab* la portion de ce circuit, roulée en spirale, *chhd* un circuit de déviation fermé en *hh* par le corps humain à l'aide de cylindres à commotion; à l'instant où l'électricité éclatera en *n*, on éprouvera une vive commotion, qu'on ne ressen-



tira point, au contraire, l'intervalle de dérivation étant d'ailleurs exactement le même, en appliquant les cylindres à commotion en dehors de l'hélice, comme le représente la la figure suivante. Dans le premier cas, l'hélice formait un



circuit fermé par le corps de l'homme, ce qui n'avait pas lieu dans le second cas. Si donc la commotion ne provenait que d'une simple déviation du courant temporaire, il ne serait pas facile de concevoir pourquoi elle ne s'éprouve que dans le premier cas. Il s'ensuit qu'elle était due à la réaction que les différents plis de l'hélice exercent entre eux; en effet son intensité se trouve sensiblement accrue par l'introduction, dans le creux de cette spire, d'un faisceau de *fils de fer*. J'ai introduit aussi dans le même tube un cylindre solide de *nickel*, de quatre pouces de longeur sur un pouce et demi de diamètre, sans que j'aie pu déterminer si l'effet obtenu était *en plus* ou *en moins*, la modification apportée étant trop légère par rapport à la puissance de la commotion. Au contraire, l'introduction d'un solide *de fer* ou d'un métal *non magnétique* affaiblit prodigieusement la secousse. On observe le même effet en enveloppant l'hélice des plis d'une autre spire d'induction, qui d'ailleurs se trouve inefficace, quand on lui donne la disposition décrite 2° et 11°. L'action calorifique de ce courant d'in-

duction éprouvant une diminution sensible par l'immission du *fer* en quelque forme que ce soit, l'effet d'aimantation s'en ressentant au contraire *en plus*, cette induction est donc absolument la même que celle qui s'exerce entre deux circuits voisins distincts l'un de l'autre.

VI. *Objections tirées de ces faits contre la théorie d'Ampère.*

Les phénomènes que je viens de décrire tendent tous à faire voir que les différences qui règnent entre les modes d'action d'un solide de fer et d'un faisceau de fils du même métal, ne sauraient être expliquées par la supposition que les courants électriques qui donnent naissance à la polarité magnétique du fer sont d'une nature différente de ceux qui font durer cette polarité pendant toute la durée du courant primitif. En partant de cette supposition, toute gratuite qu'elle est, on pourra, à la vérité, saisir la possibilité d'une diminution, tout au plus d'une annihilation d'effet, mais jamais celle d'un renversement total des phénomènes, lors même qu'on voudrait recourir à l'hypothèse extrême de courants qui, marchant d'abord parallèlement à la surface du solide, se dresseraient ensuite perpendiculairement à ce plan. D'ailleurs on en serait encore pour ses frais d'hypothèse : comment expliquer, en partant de cette vue, l'effet en plus et en moins exercé simultanément par le même appareil sur deux actions différentes du même courant secondaire? On sent dès lors qu'il est permis de regarder les courants électriques et la polarité magnétique développés dans le fer soumis à l'action de l'électricité en mouvement, comme deux agents distincts capables de l'emporter tantôt l'un, tantôt l'autre, pouvant s'équilibrer exactement dans certaines circonstances, mais se contrariant toujours. Voici, au reste, quelle est alors l'explication de ces phénomènes.

Le courant primitif développe dans le fer soumis à son

action inductive à l'instant où il commence, des courants secondaires inverses, pendant toute la durée de la polarité magnétique, qui n'atteint son maximum qu'au bout d'un espace de temps très-sensible, lorsqu'il cesse d'exister des courants secondaires directs, capables de ralentir les courants dus à la recomposition des fluides magnétiques. Quand le courant primitif est de nature continue (comme par exemple le courant d'une pile galvanique), le magnétisme a tout le temps d'atteindre à son maximum; alors son action inductive l'emporte aisément sur l'action contraire des courants électriques, qui doivent leur naissance à la rupture du circuit primitif. Toutes les modifications d'appareils qui peuvent empêcher le développement de courants électriques ne servent donc qu'à augmenter encore un effet qu'exercent déjà des solides de fer sans solution de continuité. Au contraire, quand le courant inducteur n'est qu'instantané comme, par exemple, le choc d'une batterie, le magnétisme n'ayant pas le temps de se développer entièrement, les courants secondaires directs qui répondent à la rupture du circuit de décharge l'emportent sur l'action contraire de la recomposition des fluides magnétiques. On conçoit dès lors la possibilité de renverser complétement ces phénomènes, en empêchant les courants électriques de se former; c'est ce qui a lieu en effet en décomposant les solides en fils isolés de petit diamètre, ou bien encore en se servant de métaux d'une médiocre conductibilité, comme par exemple d'une barre de nickel. Cependant ces actions contraires ne s'équilibrent pas en même temps pour l'effet calorifique, physiologique et d'aimantation, parce que, si nous désignons par ε la quantité d'électricité mise en mouvement dans le courant secondaire, et par τ la durée de ce courant dépendante du ralentissement produit par les courants électriques du fer, l'effet physiologique sera une autre fonction $f(\varepsilon, \tau)$ que ne l'est l'effet calorifique.

Un faisceau de fils de fer électro-aimanté s'approche le

plus possible de la réalisation du solénoïde d'Ampère. Mais ce solénoïde ou cylindre électro-dynamique ne saurait jamais représenter un aimant; il lui manque pour cela l'enveloppe conductrice, dont l'absence établit une différence si essentielle entre l'action d'un faisceau et d'une masse solide de fer. En effet, si l'on regarde un barreau aimanté comme un simple assemblage de courants circulaires, marchant tous dans le même sens et contenus dans des plans parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe du barreau, on ne peut pas expliquer le mode d'action contraire d'un faisceau de fils de fer.

Recherches sur le magnétisme des métaux jusqu'ici réputés non magnétiques;

Par M. H.-W. DOVE.

Tandis que les physiciens de tous les temps ont été unanimement frappés de l'évidence de l'agent magnétique dans le fer et le nickel, son existence dans tous les autres métaux sans distinction a fréquemment été le sujet de débats longs et savants, mais toujours infructueux. Or, quels sont les procédés auxquels on a eu recours pour constater les propriétés magnétiques de ces métaux? Ils ont toujours consisté dans celui d'exposer à l'action de puissants barreaux de légers échantillons suspendus de manière à être excessivement mobiles, ou bien, ce qui revient au même, de présenter à des masses plus considérables de ces substances, des aiguilles aimantées à mouvement très-libre, afin d'observer les effets d'attraction et de répulsion auxquels cette disposition pourrait donner lieu. Aussi les méthodes des nombreux observateurs qui se sont livrés à ces recherches, ne se distinguent-elles guère l'une de l'autre que par les artifices plus ou moins ingénieux qu'ils ont inventés pour mettre à exé-

cution ce principe fondamental. Si dans cette carrière ardue j'ai peut-être été plus heureux que mes prédécesseurs, je crois en être redevable uniquement au nouveau mode d'expérimentation que j'ai mis en usage. En effet, ce n'est pas par l'attraction et la répulsion que j'ai voulu reconnaître si un corps était magnétique ou ne l'était pas, mais, ce qui est infiniment plus facile, par les courants électriques secondaires qu'il serait censé développer dans un circuit conducteur voisin, après avoir été soumis à quelque influence capable de décomposer les fluides magnétiques. Voici les résultats auxquels je suis arrivé. Je commencerai par rappeler en peu de mots les faits nouveaux les plus importants que j'ai annoncés dans mon précédent Mémoire sur les courants d'induction dus à l'aimantation du fer par l'électricité ordinaire.

1°. Un courant électrique donne lieu, dans une masse quelconque de fer voisine, à deux phénomènes bien distincts l'un de l'autre, savoir, à des courants électriques et à de la polarité magnétique;

2°. En effectuant la décomposition de cette masse solide en fils isolés, on intercepte la formation de ces courants, et l'on permet à la polarité magnétique d'exercer librement ses effets d'induction;

3°. La recomposition des fluides magnétiques donne naissance, dans un circuit conducteur voisin, à un courant secondaire, appréciable en tous temps par l'alimentation d'une aiguille d'acier trempé. La disposition des pôles de cette aiguille n'est pas changée par l'introduction d'un métal magnétique dans l'une des hélices de l'inducteur différentiel, mais l'intensité en varie selon que ce métal est un solide ou bien une pile de lames, ou bien encore un faisceau de fils isolés; dans ce dernier cas elle est sensiblement accrue. La disposition des pôles se trouve au contraire renversée par l'immission d'un métal réputé non magnétique; c'est qu'a-

lors, en effet, l'aiguille doit sa polarité à un courant provenant de l'hélice vide.

J'ai encore constaté ce fait remarquable : c'est qu'en comparant les effets d'induction obtenus à l'aide du fer et du nickel, soumis tous deux à l'influence du courant primitif, on voit constamment le nickel l'emporter sur le fer, dont l'intensité magnétique est pourtant incomparablement plus grande. L'explication que j'ai donnée de ce phénomène, porte que les courants électriques instantanés qui se développent à la surface des électro-aimants en même temps que la polarité magnétique, et qui agissent pour ralentir en quelque sorte le courant dû à la recomposition des fluides magnétiques dans le nickel, restent sans effets appréciables, à cause de la mauvaise conductibilité de ce métal, tandis qu'ils sont très-actifs dans le fer. Il s'ensuit qu'à l'égard des effets électroscopiques et physiologiques, le *fer en masse solide* se comporte en métal *non magnétique*; c'est l'inverse pour l'effet d'aimantation. Au contraire, qu'on décompose le solide de fer en *fils isolés*, par des solutions de continuité parallèles à son axe, c'est-à-dire qu'on empêche la formation des courants d'induction à sa surface, on verra dès lors son effet magnétique devenir très-intense. En réfléchissant à l'ensemble de ces phénomènes, j'ai été conduit à penser que les métaux réputés non magnétiques pourraient bien, à l'égard des effets d'aimantation du courant d'induction auxquels ils doivent naissance, se comporter comme le *fer* pour les effets électroscopiques et physiologiques, c'est-à-dire simuler d'être exempts de magnétisme, à cause des courants développés à leur surface, et dont l'effet l'emporterait sur celui de la décomposition des fluides magnétiques. Il fallait donc, pour anéantir ces courants, décomposer en fils isolés d'un petit diamètre les masses solides de ces métaux, et vérifier, à l'aide de l'aimantation de l'acier trempé, la direction du courant secondaire existant dans le circuit d'induction, après l'immission

des faisceaux dans les tubes inducteurs. Ce courant marchant dans le sens de l'hélice chargée, le métal sera censé être *magnétique*; il ne saurait l'être, au contraire, le courant provenant de l'hélice vide.

J'ai d'abord choisi le *laiton* pour réaliser ce nouveau mode d'expérimentation. En forme de cylindre solide, le *cuivre jaune* affaiblit l'effet de l'hélice qui le renferme. Le courant d'induction marche alors dans le sens de l'hélice vide; en employant des fils d'une certaine grosseur, l'équilibre n'en est aucunement affecté; enfin, ayant chargé l'une des hélices d'un faisceau de fils suffisamment minces et vernis avec soin, la disposition des pôles d'une aiguille à coudre a accusé un courant dans le sens de cette spire. Sous cette forme donc il n'y avait plus pour le *laiton* de dissimulation de magnétisme; il fonctionnait en véritable électro-aimant.

Je me hâtai d'étendre ces expériences aux métaux suivants : *cuivre, étain, plomb, zinc, antimoine, bismuth, mercure*. Tous ces métaux furent étudiés en forme de fils ou de barres très-déliées, soigneusement enduits de gomme-laque; le *mercure* était renfermé dans des tubes de verre. Voici, d'ailleurs, les diamètres de ces différents fils, ainsi que les résultats de l'analyse chimique :

Cuivre, diamètre 0m,75, sans aucune trace de fer;
Zinc.......... 0, 60, pur;

Mercure, tube de thermomètre, pur;

Plomb......... 0,80, traces de fer à peine appréciables;
Antimoine...... 2, 80 } traces de fer;
Bismuth. ...... 2, 80 }
Laiton......... 0, 75.

Pour déterminer la direction du courant, je me suis toujours servi de la même espèce d'aiguilles à coudre assez

grosses; la charge de la batterie a toujours été la même. Quand les hélices de l'inducteur différentiel ne s'équilibraient pas exactement pour ces recherches délicates, je commençais par rétablir cet équilibre au moyen de fils de laiton introduits dans le tube plus faible. Voici les résultats de cette série d'expériences :

Cuivre rouge et jaune. magnétisme fort sensible;
Mercure, étain, antimoine, bismuth. magnétisme sensible;
Zinc................ magnétisme faible;
Plomb............. magnétisme très-peu sensible.

En forme de tube, le *cuivre jaune* affaiblit l'effet de l'hélice qui le renferme. Par contre, des tubes d'*étain* et de *plomb* ont accusé une polarité assez intense, plus même que celle des faisceaux de fils des mêmes métaux : faut-il en conclure que ces métaux ductiles ont été se couvrir d'une mince pellicule de fer ? Quant au *mercure*, il est aisé de voir que toutes les explications de ces phénomènes qui voudraient se fonder sur la présence du fer dans les substances étudiées ne sauraient s'appliquer à lui, et c'est ce qui fait que ce résultat n'est pas sans importance. J'ai d'ailleurs, dans mon précédent Mémoire, mentionné plusieurs alliages de fer qui, en forme de barres solides, soumis à ce mode d'expérimentation, se sont trouvés exempts de toute polarité.

Je répéterai quelques-unes de ces expériences sur des métaux tout à fait purs.

Sur les anneaux colorés, et sur deux nouveaux instruments ;

PAR E.-B. JÉRICHAU.

(*Annales de Poggendorff*, tome LIV, page 139.)

Les anneaux colorés se forment dans l'espace étroit qui existe entre un verre plan et un verre convexe très-aplati, lorsqu'on serre ces deux verres l'un sur l'autre. Pour mesurer la largeur des anneaux, Newton calcule la distance des verres dans les points où l'on ne voit pas de couleurs ; mais pour cela il part de cette supposition qu'en employant une pression les verres sont en contact, ce que j'ai trouvé inexact. C'est pourquoi j'ai fait construire un instrument particulier, au moyen duquel les verres peuvent être ou bien amenés au contact, ou bien être éloignés à une distance de plusieurs longueurs d'ondulation. J'ai donné à cet instrument le nom de *gyréidoskope ;* il est représenté *fig.* 1, *Pl. III* (1).

La partie *abcd* est en laiton ; *ee* est une règle d'acier qui peut être avancée ou reculée de quelques lignes sur le support bien uni *e'e'* au moyen de la vis *f ;* le ressort *g* tient la règle d'acier continuellement appuyée contre la vis ; un second ressort *hi* presse de haut en bas la règle d'acier sur son support. Le verre convexe est fixé sur la règle d'acier et suit ses mouvements ; le verre plan *mn* est attaché au moyen de la pièce *oo* sur la face *a* ; il est dirigé de manière à ce que son plan forme un angle très-aigu avec le support *e'e'* ; par conséquent la distance est plus grande en *n* qu'en *m*. Il résulte de là qu'en faisant avancer au moyen de la vis *f* le verre convexe, la distance entre les deux verres devient de plus en plus petite et qu'ils finissent par se toucher. Il est facile de calculer le changement de distance entre les deux verres produit par

(1) Cette planche se trouve dans le cahier de Février.

un tour de la vis quand on connaît l'inclinaison du verre plan sur le plan $e' e'$, et cette inclinaison se détermine en examinant la réflexion d'un même point sur les deux verres.

Le gyréidoskope est muni d'un microscope qui permet de voir les anneaux agrandis et d'une manière distincte, ainsi que d'un écran qui arrête les rayons qui ne contribuent pas à la formation des anneaux.

Les observations faites avec cet instrument ont montré qu'il fallait modifier dans plusieurs points les recherches de Newton sur les anneaux colorés, avant de pouvoir conclure la distance des verres d'après une couleur; et de pouvoir déterminer par là de petites grandeurs.

En employant la lumière simple donnée par la flamme d'alcool salé, on voit alternativement des anneaux obscurs et des anneaux brillants de la même couleur que la lumière; les anneaux brillants sont quatre fois plus larges que les anneaux obscurs, et le passage des uns aux autres est assez tranché. Si l'on fait disparaître successivement un des anneaux après l'autre en tournant en arrière la vis *f*, on peut compter plus de deux cents anneaux très-faciles à distinguer à l'œil nu; on en voit un plus petit nombre au microscope, parce que celui-ci éclaircit de plus en plus les anneaux obscurs.

Newton admettait que les anneaux obscurs et brillants avaient sensiblement la même largeur, ce qui s'accorde en effet avec sa théorie; mes expériences, au contraire, s'accordent mieux avec la théorie des interférences. Newton admettait également que la tache noire que l'on remarque au centre des anneaux, quand les verres sont à peu près en contact, avait la même origine que les anneaux obscurs produits par de la lumière homogène; mais c'est ce qui n'a pas lieu. Cela s'explique mieux en admettant que la distance des deux verres est tellement petite qu'il ne peut plus se faire d'interférences, à cause de la très-petite différence de longueur des rayons, ou bien que l'éther entre les deux

verres si rapprochés se trouve dans le même état ou presque dans le même état que dans les verres eux-mêmes. Par l'une ou l'autre de ces causes la lumière traverse sans altération la partie centrale des verres jusqu'à l'endroit où le premier anneau brillant commence à se former, et cette partie centrale des anneaux paraît obscure comme le paraît un trou dans l'étamage d'un miroir. C'est pour cela qu'un miroir métallique blanc montre un petit disque de lumière non altérée, qui se termine non à un anneau obscur, mais au premier anneau brillant; et les bulles de savon montrent que le petit disque obscur passe à la lumière brusquement et non pas petit à petit, avec une limite bien tranchée qui se trouve au milieu de l'anneau brillant. Le disque ne s'élargit pas quand on le regarde sous des incidences obliques.

Plusieurs phénomènes semblent montrer que le passage subit de la lumière à l'obscurité ou de l'interférence à la non-interférence, dépend en partie de l'adhérence des corps, qui pour cette distance paraît subitement agrandie; pour une distance plus petite il représente au contraire une répulsion. On peut amener les verres jusqu'au contact, mais alors le disque obscur devient tellement grand, que l'on a un anneau obscur sur le bord, et au milieu un disque brillant, et les verres se trouvent alors plus rapprochés de près d'un quart d'ondulation que dans la position où Newton pose la distance égale à zéro. La loi qu'il a énoncée : que les diamètres des anneaux obscurs sont entre eux comme les racines carrées des nombres pairs 0, 2, 4, 6, et que les diamètres des anneaux brillants sont entre eux comme les racines carrées des nombres impairs 1, 3, 5, 7, n'est exacte à cause de cela que lorsque la plus petite distance entre les verres est d'un quart d'ondulation; mais quand les verres sont amenés au contact, il faut remplacer dans l'énoncé précédent les nombres pairs par les nombres impairs, et réciproquement.

Cette erreur est restée jusqu'ici inconnue, et l'on a cher-

duction éprouvant une diminution sensible par l'immission du *fer* en quelque forme que ce soit, l'effet d'aimantation s'en ressentant au contraire *en plus*, cette induction est donc absolument la même que celle qui s'exerce entre deux circuits voisins distincts l'un de l'autre.

VI. *Objections tirées de ces faits contre la théorie d'Ampère.*

Les phénomènes que je viens de décrire tendent tous à faire voir que les différences qui règnent entre les modes d'action d'un solide de fer et d'un faisceau de fils du même métal, ne sauraient être expliquées par la supposition que les courants électriques qui donnent naissance à la polarité magnétique du fer sont d'une nature différente de ceux qui font durer cette polarité pendant toute la durée du courant primitif. En partant de cette supposition, toute gratuite qu'elle est, on pourra, à la vérité, saisir la possibilité d'une diminution, tout au plus d'une annihilation d'effet, mais jamais celle d'un renversement total des phénomènes, lors même qu'on voudrait recourir à l'hypothèse extrême de courants qui, marchant d'abord parallèlement à la surface du solide, se dresseraient ensuite perpendiculairement à ce plan. D'ailleurs on en serait encore pour ses frais d'hypothèse : comment expliquer, en partant de cette vue, l'effet en plus et en moins exercé simultanément par le même appareil sur deux actions différentes du même courant secondaire? On sent dès lors qu'il est permis de regarder les courants électriques et la polarité magnétique développés dans le fer soumis à l'action de l'électricité en mouvement, comme deux agents distincts capables de l'emporter tantôt l'un, tantôt l'autre, pouvant s'équilibrer exactement dans certaines circonstances, mais se contrariant toujours. Voici, au reste, quelle est alors l'explication de ces phénomènes.

Le courant primitif développe dans le fer soumis à son

action inductive à l'instant où il commence, des courants secondaires inverses, pendant toute la durée de la polarité magnétique, qui n'atteint son maximum qu'au bout d'un espace de temps très-sensible, lorsqu'il cesse d'exister des courants secondaires directs, capables de ralentir les courants dus à la recomposition des fluides magnétiques. Quand le courant primitif est de nature continue (comme par exemple le courant d'une pile galvanique), le magnétisme a tout le temps d'atteindre à son maximum; alors son action inductive l'emporte aisément sur l'action contraire des courants électriques, qui doivent leur naissance à la rupture du circuit primitif. Toutes les modifications d'appareils qui peuvent empêcher le développement de courants électriques ne servent donc qu'à augmenter encore un effet qu'exercent déjà des solides de fer sans solution de continuité. Au contraire, quand le courant inducteur n'est qu'instantané comme, par exemple, le choc d'une batterie, le magnétisme n'ayant pas le temps de se développer entièrement, les courants secondaires directs qui répondent à la rupture du circuit de décharge l'emportent sur l'action contraire de la recomposition des fluides magnétiques. On conçoit dès lors la possibilité de renverser complétement ces phénomènes, en empêchant les courants électriques de se former; c'est ce qui a lieu en effet en décomposant les solides en fils isolés de petit diamètre, ou bien encore en se servant de métaux d'une médiocre conductibilité, comme par exemple d'une barre de nickel. Cependant ces actions contraires ne s'équilibrent pas en même temps pour l'effet calorifique, physiologique et d'aimantation, parce que, si nous désignons par ε la quantité d'électricité mise en mouvement dans le courant secondaire, et par τ la durée de ce courant dépendante du ralentissement produit par les courants électriques du fer, l'effet physiologique sera une autre fonction $f(\varepsilon, \tau)$ que ne l'est l'effet calorifique.

Un faisceau de fils de fer électro-aimanté s'approche le

plus possible de la réalisation du solénoïde d'Ampère. Mais ce solénoïde ou cylindre électro-dynamique ne saurait jamais représenter un aimant; il lui manque pour cela l'enveloppe conductrice, dont l'absence établit une différence si essentielle entre l'action d'un faisceau et d'une masse solide de fer. En effet, si l'on regarde un barreau aimanté comme un simple assemblage de courants circulaires, marchant tous dans le même sens et contenus dans des plans parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe du barreau, on ne peut pas expliquer le mode d'action contraire d'un faisceau de fils de fer.

Recherches sur le magnétisme des métaux jusqu'ici réputés non magnétiques;

Par M. H.-W. DOVE.

Tandis que les physiciens de tous les temps ont été unanimement frappés de l'évidence de l'agent magnétique dans le fer et le nickel, son existence dans tous les autres métaux sans distinction a fréquemment été le sujet de débats longs et savants, mais toujours infructueux. Or, quels sont les procédés auxquels on a eu recours pour constater les propriétés magnétiques de ces métaux? Ils ont toujours consisté dans celui d'exposer à l'action de puissants barreaux de légers échantillons suspendus de manière à être excessivement mobiles, ou bien, ce qui revient au même, de présenter à des masses plus considérables de ces substances, des aiguilles aimantées à mouvement très-libre, afin d'observer les effets d'attraction et de répulsion auxquels cette disposition pourrait donner lieu. Aussi les méthodes des nombreux observateurs qui se sont livrés à ces recherches, ne se distinguent-elles guère l'une de l'autre que par les artifices plus ou moins ingénieux qu'ils ont inventés pour mettre à exé-

cution ce principe fondamental. Si dans cette carrière ardue j'ai peut-être été plus heureux que mes prédécesseurs, je crois en être redevable uniquement au nouveau mode d'expérimentation que j'ai mis en usage. En effet, ce n'est pas par l'attraction et la répulsion que j'ai voulu reconnaître si un corps était magnétique ou ne l'était pas, mais, ce qui est infiniment plus facile, par les courants électriques secondaires qu'il serait censé développer dans un circuit conducteur voisin, après avoir été soumis à quelque influence capable de décomposer les fluides magnétiques. Voici les résultats auxquels je suis arrivé. Je commencerai par rappeler en peu de mots les faits nouveaux les plus importants que j'ai annoncés dans mon précédent Mémoire sur les courants d'induction dus à l'aimantation du fer par l'électricité ordinaire.

1°. Un courant électrique donne lieu, dans une masse quelconque de fer voisine, à deux phénomènes bien distincts l'un de l'autre, savoir, à des courants électriques et à de la polarité magnétique;

2°. En effectuant la décomposition de cette masse solide en fils isolés, on intercepte la formation de ces courants, et l'on permet à la polarité magnétique d'exercer librement ses effets d'induction;

3°. La recomposition des fluides magnétiques donne naissance, dans un circuit conducteur voisin, à un courant secondaire, appréciable en tous temps par l'alimentation d'une aiguille d'acier trempé. La disposition des pôles de cette aiguille n'est pas changée par l'introduction d'un métal magnétique dans l'une des hélices de l'inducteur différentiel, mais l'intensité en varie selon que ce métal est un solide ou bien une pile de lames, ou bien encore un faisceau de fils isolés; dans ce dernier cas elle est sensiblement accrue. La disposition des pôles se trouve au contraire renversée par l'immission d'un métal réputé non magnétique; c'est qu'a-

lors, en effet, l'aiguille doit sa polarité à un courant provenant de l'hélice vide.

J'ai encore constaté ce fait remarquable : c'est qu'en comparant les effets d'induction obtenus à l'aide du fer et du nickel, soumis tous deux à l'influence du courant primitif, on voit constamment le nickel l'emporter sur le fer, dont l'intensité magnétique est pourtant incomparablement plus grande. L'explication que j'ai donnée de ce phénomène, porte que les courants électriques instantanés qui se développent à la surface des électro-aimants en même temps que la polarité magnétique, et qui agissent pour ralentir en quelque sorte le courant dû à la recomposition des fluides magnétiques dans le nickel, restent sans effets appréciables, à cause de la mauvaise conductibilité de ce métal, tandis qu'ils sont très-actifs dans le fer. Il s'ensuit qu'à l'égard des effets électroscopiques et physiologiques, le *fer en masse solide* se comporte en métal *non magnétique*; c'est l'inverse pour l'effet d'aimantation. Au contraire, qu'on décompose le solide de fer en *fils isolés*, par des solutions de continuité parallèles à son axe, c'est-à-dire qu'on empêche la formation des courants d'induction à sa surface, on verra dès lors son effet magnétique devenir très-intense. En réfléchissant à l'ensemble de ces phénomènes, j'ai été conduit à penser que les métaux réputés non magnétiques pourraient bien, à l'égard des effets d'aimantation du courant d'induction auxquels ils doivent naissance, se comporter comme le *fer* pour les effets électroscopiques et physiologiques, c'est-à-dire simuler d'être exempts de magnétisme, à cause des courants développés à leur surface, et dont l'effet l'emporterait sur celui de la décomposition des fluides magnétiques. Il fallait donc, pour anéantir ces courants, décomposer en fils isolés d'un petit diamètre les masses solides de ces métaux, et vérifier, à l'aide de l'aimantation de l'acier trempé, la direction du courant secondaire existant dans le circuit d'induction, après l'immission

des faisceaux dans les tubes inducteurs. Ce courant marchant dans le sens de l'hélice chargée, le métal sera censé être *magnétique*; il ne saurait l'être, au contraire, le courant provenant de l'hélice vide.

J'ai d'abord choisi le *laiton* pour réaliser ce nouveau mode d'expérimentation. En forme de cylindre solide, le *cuivre jaune* affaiblit l'effet de l'hélice qui le renferme. Le courant d'induction marche alors dans le sens de l'hélice vide; en employant des fils d'une certaine grosseur, l'équilibre n'en est aucunement affecté; enfin, ayant chargé l'une des hélices d'un faisceau de fils suffisamment minces et vernis avec soin, la disposition des pôles d'une aiguille à coudre a accusé un courant dans le sens de cette spire. Sous cette forme donc il n'y avait plus pour le *laiton* de dissimulation de magnétisme; il fonctionnait en véritable électro-aimant.

Je me hâtai d'étendre ces expériences aux métaux suivants : *cuivre*, *étain*, *plomb*, *zinc*, *antimoine*, *bismuth*, *mercure*. Tous ces métaux furent étudiés en forme de fils ou de barres très-déliées, soigneusement enduits de gomme-laque; le *mercure* était renfermé dans des tubes de verre. Voici, d'ailleurs, les diamètres de ces différents fils, ainsi que les résultats de l'analyse chimique :

Cuivre, diamètre $0^{m},75$, sans aucune trace de fer;
Zinc.......... 0, 60, pur;

Mercure, tube de thermomètre, pur;

Plomb......... 0,80, traces de fer à peine appréciables;
Antimoine...... 2, 80 } traces de fer;
Bismuth. ...... 2, 80 }
Laiton......... 0, 75.

Pour déterminer la direction du courant, je me suis toujours servi de la même espèce d'aiguilles à coudre assez

grosses; la charge de la batterie a toujours été la même. Quand les hélices de l'inducteur différentiel ne s'équilibraient pas exactement pour ces recherches délicates, je commençais par rétablir cet équilibre au moyen de fils de laiton introduits dans le tube plus faible. Voici les résultats de cette série d'expériences :

Cuivre rouge et jaune. magnétisme fort sensible;
Mercure, étain, antimoine, bismuth. magnétisme sensible;
Zinc................ magnétisme faible;
Plomb............. magnétisme très-peu sensible.

En forme de tube, le *cuivre jaune* affaiblit l'effet de l'hélice qui le renferme. Par contre, des tubes d'*étain* et de *plomb* ont accusé une polarité assez intense, plus même que celle des faisceaux de fils des mêmes métaux : faut-il en conclure que ces métaux ductiles ont été se couvrir d'une mince pellicule de fer ? Quant au *mercure*, il est aisé de voir que toutes les explications de ces phénomènes qui voudraient se fonder sur la présence du fer dans les substances étudiées ne sauraient s'appliquer à lui, et c'est ce qui fait que ce résultat n'est pas sans importance. J'ai d'ailleurs, dans mon précédent Mémoire, mentionné plusieurs alliages de fer qui, en forme de barres solides, soumis à ce mode d'expérimentation, se sont trouvés exempts de toute polarité.

Je répéterai quelques-unes de ces expériences sur des métaux tout à fait purs.

Sur les anneaux colorés, et sur deux nouveaux instruments;

PAR E.-B. JÉRICHAU.

(*Annales de Poggendorff,* tome LIV, page 139.)

Les anneaux colorés se forment dans l'espace étroit qui existe entre un verre plan et un verre convexe très-aplati, lorsqu'on serre ces deux verres l'un sur l'autre. Pour mesurer la largeur des anneaux, Newton calcule la distance des verres dans les points où l'on ne voit pas de couleurs; mais pour cela il part de cette supposition qu'en employant une pression les verres sont en contact, ce que j'ai trouvé inexact. C'est pourquoi j'ai fait construire un instrument particulier, au moyen duquel les verres peuvent être ou bien amenés au contact, ou bien être éloignés à une distance de plusieurs longueurs d'ondulation. J'ai donné à cet instrument le nom de *gyréidoskope;* il est représenté *fig.* 1, *Pl. III* (1).

La partie *abcd* est en laiton; *ee* est une règle d'acier qui peut être avancée ou reculée de quelques lignes sur le support bien uni *e'e'* au moyen de la vis *f;* le ressort *g* tient la règle d'acier continuellement appuyée contre la vis; un second ressort *hi* presse de haut en bas la règle d'acier sur son support. Le verre convexe est fixé sur la règle d'acier et suit ses mouvements; le verre plan *mn* est attaché au moyen de la pièce *oo* sur la face *a*; il est dirigé de manière à ce que son plan forme un angle très-aigu avec le support *e'e'*; par conséquent la distance est plus grande en *n* qu'en *m*. Il résulte de là qu'en faisant avancer au moyen de la vis *f* le verre convexe, la distance entre les deux verres devient de plus en plus petite et qu'ils finissent par se toucher. Il est facile de calculer le changement de distance entre les deux verres produit par

(1) Cette planche se trouve dans le cahier de Février.

semble des morceaux. Si donc la cémentation avait été prolongée assez longtemps pour que toute la pâte fût devenue cristalline, on aurait eu des cristaux réguliers et volumineux, disséminés dans une masse d'apparence pierreuse, sublamellaire, grenue ou fibreuse.

Pour faire maintenant l'application de cette série de faits à la géologie, il suffira de concevoir que dans un magma de silicates, maintenus à l'état de fusion par la chaleur souterraine, il a pu se former, par un premier degré de refroidissement, soit des cristaux, soit des sphéroïdes cristallins plus ou moins réguliers, par suite de la tendance que possèdent certains éléments à s'associer en s'isolant des autres, pour constituer des combinaisons en proportions définies. Ces *cristallites* existaient déjà disséminées çà et là dans un pâte encore molle et vitroïde; mais le progrès du refroidissement a déterminé après coup, probablement d'abord l'opacification, puis est survenue la cristallisation subséquente de la pâte, et il en est résulté soit des porphyres, soit des granites orbiculaires, soit des laves à cristaux, analogues aux produits artificiels que je possède. En un mot, d'après cette progression basée sur les faits, les cristaux les mieux caractérisés des roches plutoniques auraient été formés les premiers par une sorte de sécrétion, et la pâte plus ou moins hétérogène qui les enveloppe devrait être considérée comme le résultat d'un développement postérieur et plus confus de la cristallisation. C'est encore par cette série de passages que je serais tenté d'expliquer la formation des diverses variétés de feldspath contenues dans un seul et même granit; les uns plus volumineux et plus nets auraient été constitués d'abord, puis les autres se seraient groupés à l'entour en même temps que le mica et le quartz.

Telle est la première classe des faits que je me suis proposé de détailler dans cette Note; passons maintenant à l'exposition de ceux qui concernent la coloration en bleu des laitiers et des verres.

Cette coloration bleue a déjà excité à plusieurs reprises l'attention des métallurgistes; mais jusqu'à présent leurs recherches à ce sujet n'ont abouti à aucune notion bien positive sur la nature des corps capables de la produire. Tour à tour des oxydes particuliers ou des phosphates de fer, le carbone, le cuivre et le titane ont été mis en avant. L'analyse d'un laitier bleu d'Alais, faite par M. Berthier, a entre autres fait ressortir l'influence de ce dernier oxyde; diverses réductions au creuset brasqué, de minerais de fer titané, ont encore paru motiver son rôle; cependant cet habile chimiste étant demeuré dans le doute et renvoyant même à de nouvelles études la tâche de découvrir si son principe colorant ne renfermerait pas autre chose que du titane, il nous sera permis de revenir sur la question en exposant quelques résultats d'observation qui pourront mettre sur la voie de la vérité.

Si nous recherchons d'abord les analyses de laitiers remarquables par leur contenu en titane, nous trouvons celui du fourneau d'Ekersholm au Taberg, qui ne possède pourtant qu'une couleur gris clair à l'intérieur et une teinte jaune-isabelle à la surface. D'un autre côté nous savons aussi que ces nuances bleues se manifestent dans des laitiers où rien n'autorise à soupçonner la présence du titane, et tels sont notamment ceux qui proviennent de la fonte des minerais de cuivre carbonatés de Chessy, ainsi que ceux que produit le traitement des fonds de coupelle au fourneau à manche; enfin la suite nous fera reconnaître des faits encore plus convaincants. Ainsi donc, si le titane possède la propriété d'amener quelquefois la teinte bleue, il ne la produit pas toujours, et de plus il doit exister encore d'autres substances susceptibles d'occasionner le même effet.

Depuis longtemps on a supposé qu'un oxyde de fer particulier jouait le principal rôle dans ce phénomène, et les raisons alléguées étaient trop plausibles pour ne pas mériter une grande attention.

Remarquons avant tout qu'il existe des phosphates de fer dont la couleur bleue est identique à celle des laitiers; il suffit de citer les cristaux de Cornouailles, de Bodenmais, de l'Ile de France, ainsi que les matières terreuses ou les prétendus bleus de Prusse natifs de Hillentrap, d'Alleyras et de Pontgibaud. Il est en outre infiniment probable que la krokidolite ou blaueisenstein, dont la masse essentielle est un silicate de fer à texture fibreuse ou compacte, ne doivent leur belle teinte lavande qu'à l'oxyde de ce métal, et selon toute apparence il en est de même pour les distènes bleus, la saphirine, certains corindons, etc.

Mais quel peut être cet oxyde colorant en bleu? D'abord nous savons que les sels de protoxyde de fer, tels que l'hydrate et le carbonate, sont blancs; d'un autre côté, le phosphate blanc de protoxyde récemment précipité, ou bien son analogue probable que l'on trouve dans la nature sous forme de parties terreuses blanches, bleuissent peu à peu au contact de l'air ou de l'eau aérée; enfin, quand on traite par l'acide nitrique ces phosphates bleuis, ils produisent un dégagement de vapeurs rutilantes, et le résidu prend une teinte ocracée que lui communique aussi le grillage. Il résulte donc de ces rapprochements un premier ensemble de faits, en vertu duquel nous sommes autorisés à admettre que les sels ferrugineux bleus renferment une base intermédiaire pas son degré d'oxygénation entre le peroxyde et le protoxyde, et ceux qui vont suivre feront voir que cette base ne peut guère être différente de celle qui produit la coloration verte dans d'autres circonstances.

En effet, quand on soumet du verre à bouteille de couleur verte à une dévitrification graduelle, on peut observer qu'au moment de la manifestation des premiers symptômes de l'opacification, il y a substitution d'une teinte bleue foncée au vert, et qu'à mesure que la première fait des progrès, la nuance au contraire faiblit de manière à passer du bleu-indigo au bleu-lavande, puis au bleu de ciel pâle, en

sorte que finalement il ne reste qu'un émail blanc. Cependant ce bleuissement, puis la décoloration finale, ne sont pas les résultats d'une suroxydation, car ces changements se produisent simultanément au centre et à l'extérieur des masses vitreuses, quel qu'en soit le volume, tandis que s'il y avait une cémentation oxydante, on devrait trouver, au moins à une certaine période de l'opération, une croûte superficielle peroxydée, plus ou moins jaune ou rougeâtre, servant d'enveloppe à un noyau blanc, ou bleu, ou même vert, croûte qui a été produite d'ailleurs dans les dévitrifications poussées à l'extrême par Guyton de Morveau, et qui, faute de temps, ne s'est pas développée dans mes expériences.

La nullité des effets de la suroxydation dans le phénomène peut encore être démontrée d'une manière bien plus claire par une autre série d'observations. Par exemple, les laitiers, susceptibles par leur nature de se colorer en bleu, sont réellement affectés de la teinte vert-bouteille au sortir du creuset, et ils la conservent si on les étire brusquement, en lames suffisamment minces, de manière à permettre un refroidissement assez accéléré pour que l'opacification n'ait pas le temps de s'effectuer. De plus, ces mêmes laitiers, abandonnés à leur allure naturelle, se figent sur le sol de la fonderie de telle sorte que leur croûte extérieure, refroidie plus vite que leurs parties internes, demeure verte et transparente, malgré le contact de l'oxygène atmosphérique, tandis qu'ils passent au bleu dans les parties centrales et opacifiées malgré l'absence de ce même oxygène; il faut donc admettre en définitive que la coloration en bleu des laitiers ou des verres à bouteille est un résultat pur et simple du même groupement moléculaire qui produit l'opacification.

Indépendamment des phénomènes ci-dessus mentionnés, les verres bleuis offrent une autre circonstance très-remarquable, en ce que cette modification de la couleur est accompagnée d'un *dichroïsme* très-prononcé. Pour s'en assurer, il suffit d'examiner par transparence des lames minces

Remarquons avant tout qu'il existe des phosphates de fer dont la couleur bleue est identique à celle des laitiers; il suffit de citer les cristaux de Cornouailles, de Bodenmais, de l'Ile de France, ainsi que les matières terreuses ou les prétendus bleus de Prusse natifs de Hillentrap, d'Alleyras et de Pontgibaud. Il est en outre infiniment probable que la krokidolite ou blaueisenstein, dont la masse essentielle est un silicate de fer à texture fibreuse ou compacte, ne doivent leur belle teinte lavande qu'à l'oxyde de ce métal, et selon toute apparence il en est de même pour les distènes bleus, la saphirine, certains corindons, etc.

Mais quel peut être cet oxyde colorant en bleu? D'abord nous savons que les sels de protoxyde de fer, tels que l'hydrate et le carbonate, sont blancs; d'un autre côté, le phosphate blanc de protoxyde récemment précipité, ou bien son analogue probable que l'on trouve dans la nature sous forme de parties terreuses blanches, bleuissent peu à peu au contact de l'air ou de l'eau aérée; enfin, quand on traite par l'acide nitrique ces phosphates bleuis, ils produisent un dégagement de vapeurs rutilantes, et le résidu prend une teinte ocracée que lui communique aussi le grillage. Il résulte donc de ces rapprochements un premier ensemble de faits, en vertu duquel nous sommes autorisés à admettre que les sels ferrugineux bleus renferment une base intermédiaire pas son degré d'oxygénation entre le peroxyde et le protoxyde, et ceux qui vont suivre feront voir que cette base ne peut guère être différente de celle qui produit la coloration verte dans d'autres circonstances.

En effet, quand on soumet du verre à bouteille de couleur verte à une dévitrification graduelle, on peut observer qu'au moment de la manifestation des premiers symptômes de l'opacification, il y a substitution d'une teinte bleue foncée au vert, et qu'à mesure que la première fait des progrès, la nuance au contraire faiblit de manière à passer du bleu-indigo au bleu-lavande, puis au bleu de ciel pâle, en

sorte que finalement il ne reste qu'un émail blanc. Cependant ce bleuissement, puis la décoloration finale, ne sont pas les résultats d'une suroxydation, car ces changements se produisent simultanément au centre et à l'extérieur des masses vitreuses, quel qu'en soit le volume, tandis que s'il y avait une cémentation oxydante, on devrait trouver, au moins à une certaine période de l'opération, une croûte superficielle peroxydée, plus ou moins jaune ou rougeâtre, servant d'enveloppe à un noyau blanc, ou bleu, ou même vert, croûte qui a été produite d'ailleurs dans les dévitrifications poussées à l'extrême par Guyton de Morveau, et qui, faute de temps, ne s'est pas développée dans mes expériences.

La nullité des effets de la suroxydation dans le phénomène peut encore être démontrée d'une manière bien plus claire par une autre série d'observations. Par exemple, les laitiers, susceptibles par leur nature de se colorer en bleu, sont réellement affectés de la teinte vert-bouteille au sortir du creuset, et ils la conservent si on les étire brusquement, en lames suffisamment minces, de manière à permettre un refroidissement assez accéléré pour que l'opacification n'ait pas le temps de s'effectuer. De plus, ces mêmes laitiers, abandonnés à leur allure naturelle, se figent sur le sol de la fonderie de telle sorte que leur croûte extérieure, refroidie plus vite que leurs parties internes, demeure verte et transparente, malgré le contact de l'oxygène atmosphérique, tandis qu'ils passent au bleu dans les parties centrales et opacifiées malgré l'absence de ce même oxygène; il faut donc admettre en définitive que la coloration en bleu des laitiers ou des verres à bouteille est un résultat pur et simple du même groupement moléculaire qui produit l'opacification.

Indépendamment des phénomènes ci-dessus mentionnés, les verres bleuis offrent une autre circonstance très-remarquable, en ce que cette modification de la couleur est accompagnée d'un *dichroïsme* très-prononcé. Pour s'en assurer, il suffit d'examiner par transparence des lames minces

de laitiers ou de verres imparfaitement opacifiés, et que la lumière réfléchie fait paraître d'un bleu pur. On voit alors qu'elles sont douées de teintes jaunes plus ou moins verdâtres, et je rappellerai en passant que la même remarque a déjà été faite anciennement par d'Artigues, à l'occasion d'un verre demi blanc, ou autrement dit d'Alsace, dont la dévitrification, quoique plus lente que celle des verres à bouteille ou des laitiers, présente cependant la même suite de phénomènes. L'expérience en question peut encore être modifiée en pulvérisant les verres ou les laitiers bleuis, cette division purement mécanique leur faisant prendre immédiatement une teinte vert sale.

Si nous généralisons maintenant le résultat de ces observations, nous verrons que ce dichroïsme, analogue à celui qui a déjà été signalé pour plusieurs liquides, tels que certains naphtes et certaines infusions de bois, est propre à diverses autres combinaisons ferreuses. Ainsi la fusion du silicate de fer et alumine FAS^2 a donné à M. Berthier un verre qui, par réflexion, présentait une teinte verte, presque noire, et qui, vu par transparence, était jaune de résine. Le phosphate de fer de l'Ile de France a présenté à M. Laugier des lames transparentes bleues par réflexion et verdâtres par transparence, et sa poussière bleuâtre, frottée sur un papier blanc, lui a communiqué une teinte pareillement verdâtre; enfin nous sommes amenés à concevoir que les phosphates calcaires et les phosphates de plomb qui sont tantôt verts, tantôt bleuâtres, ne doivent ces nuances qu'à l'oxyde de fer intermédiaire.

Je n'ajoute plus qu'une seule observation. Quelques personnes ont supposé que les anciens se servaient des oxydes de fer pour colorer en bleu les vitraux dont ils ornaient les églises; mais tous les échantillons qui m'ont été remis, comme devant avoir été bleuis par ces agents, ne m'ont offert que du cobalt dont la teinte avait été simplement affaiblie en ménageant sa dose, ou bien salie par un mélange

d'autres substances. On doit voir maintenant que rien ne serait plus facile que d'obtenir ce bleu du fer ; mais qu'en même temps il ne remplirait pas son but dans les verreries, puisque celles-ci, toujours vues par transparence, ne laisseraient passer qu'une lumière verte plus ou moins jaunâtre.

Nouvel appareil pour la mesure de la capillarité ;

PAR M. ŒRSTED.

Les recherches expérimentales sur les phénomènes capillaires ont jusqu'à présent été circonscrites dans des limites très-étroites, parce qu'on s'est contenté de les observer exclusivement dans des tubes ou entre des lames de verre ; cependant il serait très-important d'étudier aussi cette propriété dans les corps opaques, et particulièrement dans les métaux. C'est dans le but de donner plus d'extension à ce genre de recherches qu'a été construit l'appareil représenté *fig.* 1, *Pl. III*, réduit au huitième de sa grandeur réelle. *aaaa*, *bbbb*, *cccc* sont des tubes de verre qui communiquent entre eux. L'extrémité supérieure de *aaaa* porte une virole en cuivre qui est plus épaisse à la partie supérieure, et dont le bord le plus large présente une surface parfaitement plane, sur laquelle peuvent s'appliquer plusieurs pièces forées et planes par leur face inférieure, comme *ll*.

LL, *fig.* 2, représente en grandeur naturelle la coupe d'une de ces pièces.

Lorsque la plaque métallique est de même nature que la virole, on peut les ajuster solidement l'une contre l'autre au moyen du mercure ; dans les autres cas on emploiera le suif.

bbbb, *fig.* 1, est le tube de comparaison dans lequel la hauteur de la colonne liquide indique l'énergie de la force capillaire du tube couvert.

cccc est le tube qui sert à introduire le liquide, et dans

Recherches sur la cause des phénomènes électriques de l'atmosphère, et sur les moyens d'en recueillir la manifestation;

PAR M. A. PELTIER.

INTRODUCTION.

1. Les diverses branches des sciences physiques qui font partie de la météorologie se composent d'observations très-pénibles à recueillir, en raison de leur nombre et des heures fixes que souvent elles exigent; aussi les observateurs se sont-ils divisé le travail suivant leur goût, la localité ou leur position particulière. Le grand nombre de météorologistes qui s'occupent de ces questions a fait surgir ces masses d'observations magnétiques, barométriques, thermométriques, hygrométriques et aériennes, dont l'ensemble forme ces collections immenses, sous le faix desquelles gémissent ceux qui veulent les coordonner et en faire jaillir des lois utiles.

2. Lorsqu'on envisage sans théorie préalable et sans préjugé les observations des météores aqueux et ignés, on est tout surpris du vide qui règne dans les explications qu'on en donne et des lacunes que l'on n'a remplies que par des énoncés hypothétiques et souvent contradictoires. Tout ce qui touche aux phénomènes électriques paraît encore appartenir au berceau d'une science, puisque l'on a besoin de recourir à des créations de substances armées de forces, au lieu de ramener les météores à une cause générale qui domine tous les phénomènes naturels. Cela prouve, du reste, combien il est difficile de se séparer des idées antérieures dont on s'est fait l'habitude d'user sans contrôle, et qui ont servi à former la langue scientifique dont on fait usage.

3. Il y a trois difficultés à vaincre lorsqu'on veut revenir sur une science ancienne qui a sa théorie acceptée. La première est celle de faire douter des idées reçues sur la cause des phénomènes ; la seconde est le langage qu'elles ont produit et qu'il faut changer ; la troisième, enfin, est de présenter une théorie nouvelle qui réponde mieux aux phénomènes connus, théorie qu'on recevra toujours avec répugnance, quel que soit son mérite, parce qu'elle nous oblige à un effort d'esprit dont nous dispensait la foi que nous avions dans les affirmations de l'ancienne.

4. Dans un travail spécial, je dirai pourquoi je ne peux accepter ni les deux fluides de Dufay, ni le fluide unique de Franklin ; je montrerai alors que la cause des phénomènes électriques est, comme celles de la lumière et de la chaleur, une modification du fluide universel qui remplit l'espace ; j'indiquerai quelle est la modification qu'il reçoit pour produire ces nouvelles manifestations, modification toute différente de celles de la lumière et de la chaleur ; alors seulement je pourrai proposer des dénominations appropriées aux véritables causes ; mais jusqu'à ce moment, je ne puis me dispenser de l'emploi du langage usuel qui a été créé pour des théories qui croulent de toutes parts et qui n'ont d'appui que dans des suppositions acceptées. Dans l'enfance d'une science, on crée autant de forces qu'on a de phénomènes à expliquer, comme, dans la mécanique, on place une force motrice pour chaque effet qu'on veut produire. Mais les progrès dans l'une comme dans l'autre science, élaguent cette superfétation de forces et ramènent les divers effets à une force unique. Les noms *vitré* et *résineux, positif* et *négatif,* qui me sont encore imposés, n'ont pour moi aucun des sens que leur attribuent les théories qui les ont fait naître ; ils n'auront pas pour moi d'autre valeur que celle d'indiquer les degrés différents d'un même état, à partir d'un point d'equilibre privé de manifestation électrique. Ce n'est pas le moment de prouver avec détail

pourquoi je considère l'*état résineux* comme le phénomène électrique réel, et pourquoi l'*état vitré* n'en est que l'absence ou la diminution ; sans remonter jusque-là dans ce Mémoire, on verra que tous les phénomènes dont nous aurons à nous occuper y concordent ; qu'en admettant cet énoncé, les phénomènes naturels se groupent et se transforment sans effort. Nous emploierons de préférence les mots *résineux* et *vitrés* comme les plus insignifiants, donnant au premier le sens d'une tension *plus résineuse* que le point d'équilibre, et à l'autre le sens d'une tension *moins résineuse* que celle que possède ce même point.

5. Je rappellerai ce que j'ai déjà dit plusieurs fois, c'est que nos instruments mesureurs d'électricité n'indiquent que les différences d'un même état, et non des états contraires, ni des quantités absolues. Leur fonction se borne à dire qu'à partir du point où l'on a équilibré un instrument, comme un électroscope, par exemple ; à partir du point, disons-nous, où l'on a mis sa tige en communication avec les armatures et la platine, on a ensuite augmenté ou diminué cet état électrique dans la tige ; qu'elle est ce qu'elle était avant, *plus* ce qu'on y a ajouté, ou *moins* ce qu'on en a retiré. Le signe électrique dépendra donc du point de départ de l'instrument, d'un point d'équilibre qui peut excessivement varier, et qui existe aussi bien au centre d'une atmosphère à son maximum de tension *résineuse* qu'au minimum de la même tension.

6. Dans le courant de ce Mémoire, je parlerai souvent de l'électroscope à feuilles d'or, quoiqu'il ne soit pas l'instrument dont je fasse usage ; il n'a ni la précision ni l'étendue d'indication nécessaire, lorsqu'on veut interroger des phénomènes aussi variables dans leur tension électrique que ceux de l'atmosphère. Je me sers de l'électromètre à aiguille que j'ai fait connaître (*Ann. de Chim. et de Ph.*, 1836, t. LXII, p. 422), et que j'ai réduit aux proportions d'un électroscope ordinaire. Je ne l'ai modifié qu'en courbant le conduc-

teur fixe, pour le ramener au centre en le prolongeant verticalement de 2 décimètres, et en le surmontant d'une boule métallique creuse de 8 centimètres de diamètre. Je le décrirai plus au long dans le travail qui contiendra les applications et les tableaux d'observations. Ce Mémoire ne traitant que du principe général, je citerai plus souvent l'électroscope à feuilles d'or, comme étant plus connu des lecteurs.

7. On sait que les électromètres sont composés de deux parties distinctes : l'une devant toujours communiquer au sol, l'autre qui en est isolée et porte avec elle des corps mobiles comme des feuilles d'or, une aiguille suspendue ou à pivot, etc. La somme d'électricité qui constitue leur équilibre peut être altérée de deux manières :

1°. Elle peut être dépassée en donnant à l'élément indicateur une plus grande tension *résineuse*;

2°. Elle peut être diminuée en retranchant à cette tension *résineuse*;

Dans le premier cas, le signe est *résineux en plus*, et le nom de *résineux* lui est conservé;

Dans le second cas, il est *résineux en moins*, et il porte le nom de *vitré*, quoiqu'il ne diffère en aucune manière du premier, à l'exception de la tension *résineuse*, qui est moindre que celle du point d'équilibre.

8. Les rhéomètres (multiplicateurs) n'indiquent également que la différence des propagations contraires ; ils ont de plus l'inconvénient d'exiger une propagation continue, sans intermittence, et leur sensibilité est très-inférieure à celle des électromètres statiques, comme je l'ai prouvé dans un Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, page 422 et suivantes.

CHAPITRE PREMIER.

Des moyens de reconnaître l'influence résineuse de la terre.

9. De Saussure (1) fait remonter à Gilbert la première analogie qui a été faite entre l'électricité et la foudre, idée que Wall (2) a reproduite en 1708, Grey en 1735 (3), Nollet en 1746 (4), Hales (5) et Barberet (6) vers la même époque, enfin Franklin et ses continuateurs.

Franklin n'avait qu'indiqué les moyens d'investigation, mais il n'avait fait aucune expérience lorsque d'Alibard (7) fit la sienne à Marly-la-Ville, le 10 mai 1752, avec un appareil fixe, et Romas (8) dans la même année avec un cerf-volant. Beccaria (9), Le Monnier (10), Ronayne (11), Read (12), Schubler (13), etc., firent usage d'appareils fixes, tandis que Romas, le prince Gallitzin (14), Mussenbrock, Van-Swinden, le duc de Chaulnes, Bertholon (15), etc., et Beccaria, et Franklin (16), et Cavallo (17) joignirent les cerfs-volants aux appareils fixes.

10. Les résultats des nombreuses expériences que l'on

(1) *Voyage dans les Alpes,* note du § 648 A. Voyez aussi Gilbert, *De Magnete, etc.*, liv. II, chap. 2, p. 58, éd. 1632. C'est plutôt une allusion vague qu'une comparaison expresse.

(2) *Phil.Trans.*, vol. XXVI, n° 314, année 1708.

(3) *Phil. Trans.*, Abridg. vol. VIII, p. 401.

(4) *Leçons de Physique,* 1re édit. du IVe vol., p. 314, année 1748.

(5) *Considérations sur la cause physique des tremblements de terre.*

(6) *Dissertation sur le rapport qui se trouve entre les phénomènes du tonnerre et ceux de l'électricité.* Bordeaux, 1750.

(7) *Traduction des lettres de Franklin* par d'Alibard, 2e éd., t. II, p. 99, et celle de Barbeu-Dubourg, 1re partie, page 105.

(8) *Mémoires des savants étrangers, Ac. des Sc. de Paris,* t. II, p. 393.

(9) *Première lettre sur l'électricité atmosphérique.* Turin, 1775.

(10) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris,* 1752, p. 233.

(11) *Phil. Trans.*, 1772, p. 137.

(12) *Phil. Trans.*, 1791, p. 185; 1792, p. 225.

(13) Voyez sa *Météorologie* et le *Journal* de Schweigger, t. VIII, p. 134; XI, 337; XIX, 1.

(14) *Acta Acad. imper. Petropol.*, 1778, 1re partie, p. 76 de l'Histoire.

(15) *Électricité des météores,* de Bertholon, t. I, page 66.

(16) *Œuvres de Franklin,* lettre du 19 octobre 1752.

(17) *Traité de l'Électricité,* 4e partie, chap. 1 et 2.

a faites sur l'électricité atmosphérique, ont souvent été contradictoires : Romas, le prince Gallitzin, Mussenbrock remarquèrent, dès l'origine, que les signes électriques variaient avec la marche du cerf-volant, ce que de Saussure et Ermann démontrèrent plus tard avec l'électroscope en l'élevant ou le baissant. D'un autre côté, Beccaria, Read, Schubler se plaignaient du peu d'accord des appareils fixes. Des anomalies nombreuses et des silences plus nombreux encore viennent chaque jour porter la perturbation dans la théorie reçue, et ont déterminé la plupart des observateurs à ne plus s'occuper des manifestations électriques. Ce qui paraît le plus contradictoire, c'est ce silence absolu des appareils fixes au milieu de l'agitation de l'air, lorsque la moindre élévation donne des signes puissants d'électricité dans l'électroscope mobile; c'est la marche en sens contraire des signes électriques et de l'hygromètre, comme M. Clarke, de Dublin, l'a observé (1); et en effet, si la vapeur était vitrée, comme on le dit, les instruments devraient parler avec plus d'énergie lorsque l'atmosphère en contient beaucoup, et le vent qui vient frapper les fils explorateurs devrait les charger perpétuellement. Toutes ces difficultés auraient dû depuis longtemps témoigner contre la théorie admise et faire reprendre les expériences sans aucune idée préconçue; c'est ce que nous avons fait et ce dont nous rendrons un compte détaillé dans le *Traité de Météorologie électrique* que nous préparons, et dont le présent Mémoire n'est que l'extrait d'une des parties. Nous avons revu les faits, et nous avons tiré les déductions qui nous ont paru en sortir le plus rationnellement, sans nous inquiéter de celles qui avaient été tirées avant nous.

11. Nous allons d'abord rappeler et reproduire l'expérience de Saussure (2) et d'Ermann (3), expérience qui

---

(1) *Athenæum*, 14 mars 1840, n° 646.

(2) *Voyage dans les Alpes*, § 791 et suivants.

(3) *Annales de Physique* de Gilbert, année 1803, t. XV, p. 385-418. *Journal de Physique*, an XII, t. LIX, p. 98 105.

seule suffisait pour prouver l'erreur des anciennes théories et ouvrir une nouvelle route à la météorologie; mais ces illustres physiciens n'ont pu ou n'ont point osé se placer en opposition avec les théories admises; ils se sont contentés, l'un de l'y rattacher par des suppositions impossibles, l'autre de rester dans l'incertitude et le silence.

12. On prend un électroscope ordinaire, *Pl. IV, fig.* 1, armé d'une tige de 40 centimètres au plus et terminée par une boule de métal poli, de 7 à 8 centimètres de diamètre. Nous dirons bientôt pourquoi nous terminons la tige par une grosse boule polie, au lieu de la terminer par une pointe. Cette boule pourra être en verre ou en carton recouvert d'une feuille d'étain, afin qu'elle soit plus légère. Sous un ciel serein et dans un lieu parfaitement découvert, dominant les arbres et les monuments voisins, plus élevé enfin que tous les corps environnants qui reposent sur la terre; si dans cette position on fait communiquer la tige et la platine de l'instrument que l'on tient à la main, pour les mettre dans une égalité de réaction, il est alors équilibré, les feuilles d'or tombent droites et marquent zéro. Comme on peut établir cette communication de la tige à la platine à toutes les hauteurs, un électromètre peut donc être équilibré à toutes les couches et y marquer zéro. Ainsi équilibré, on peut le présenter aux agitations de l'atmosphère pendant des heures entières, sans que les feuilles manifestent la moindre divergence, ni même en le promenant horizontalement, si on le maintient toujours à la même hauteur (1). Il n'en serait plus de même si l'on était dominé par un corps voisin, formant saillie au-dessus du sol; ce corps posséderait une tension d'autant plus considérable qu'il serait plus élevé et plus aigu. Il le devient quelquefois à tel

(1) *Voyez* l'article *Atmosphère* du supplément au *Dictionnaire des Sciences naturelles*, et ma communication à l'Académie des Sciences du 8 février 1841.

» les sels cuivriques, qui dissolvent autant de cuivre qu'ils
» en renfermaient auparavant. »

La présente Note donne la description d'une méthode fondée sur le même principe que celle de M. Fuchs, mais que je crois applicable dans un plus grand nombre de circonstances, et, surtout, susceptible d'un plus haut degré de sensibilité. Elle consiste à sursaturer par l'ammoniaque la solution cuivrique et à plonger dans toute la profondeur du vase qui la renferme, après avoir achevé de le remplir avec de l'eau bouillie, une lame de cuivre *pur*, pesée exactement; ce vase, qui doit être un flacon à l'émeri, à large ouverture, étant ensuite bouché aussitôt après l'introduction de la lame de cuivre, il n'y a plus qu'à repeser cette lame lorsque la liqueur s'est décolorée par suite de sa réduction au minimum, pour pouvoir conclure de la perte de poids qu'elle a éprouvée, la quantité de métal qui existait primitivement dans le sel de cuivre analysé, puisque pour la même quantité d'oxygène le protoxyde de cuivre renferme deux fois autant de cuivre que le bioxyde.

Cette méthode, qui réussit parfaitement, est fort exacte, et l'on peut juger qu'elle occupe à peine l'opérateur pendant quelques minutes; c'est là son principal avantage. Elle n'a d'autre inconvénient qu'un peu de lenteur; mais il est facile de l'atténuer, en augmentant convenablement les surfaces de la lame de cuivre : quatre ou cinq grammes de cuivre en lame mince peuvent servir à réduire au minimum, en quatre jours tout au plus, un sel cuivrique ammoniacal renfermant un gramme de cuivre. J'opère, autant que possible, dans ces circonstances. Le cuivre, après l'opération, offre un aspect parfaitement métallique, et il suffit, avant de le repeser, de le faire sécher après l'avoir lavé et bien essuyé. La nature du sel de cuivre (soit nitrate, sulfate ou chlorure) ne paraît pas avoir d'influence sur les résultats, et il en a été de même, dans mes expériences, de la quantité d'ammoniaque; cependant, comme en somme le cuivre dissous doit

doubler, j'emploie une quantité d'ammoniaque double de celle nécessaire pour faire entrer en dissolution le précipité qu'elle a d'abord produit dans le sel cuivrique.

Je n'ai pas besoin d'insister pour faire remarquer que l'ammoniaque étant un réactif fort sensible pour manifester la présence des sels de bioxyde de cuivre, cette sensibilité a ici cette importance qu'elle permet de saisir très-exactement le terme de la réduction du sel par sa décoloration; je dirai seulement que la méthode dont je parle se prête très-bien à l'analyse des alliages renfermant de l'étain ou de l'antimoine; car, après la séparation de ces métaux par l'acide nitrique, le cuivre peut être dosé directement sans que la présence de cet acide ait alors aucun inconvénient. Le zinc que renferment souvent ces sortes d'alliages n'a non plus aucune espèce d'influence sur le résultat, de manière que ce procédé peut être fort utile dans l'analyse du laiton.

---

de laitiers ou de verres imparfaitement opacifiés, et que la lumière réfléchie fait paraître d'un bleu pur. On voit alors qu'elles sont douées de teintes jaunes plus ou moins verdâtres, et je rappellerai en passant que la même remarque a déjà été faite anciennement par d'Artigues, à l'occasion d'un verre demi blanc, ou autrement dit d'Alsace, dont la dévitrification, quoique plus lente que celle des verres à bouteille ou des laitiers, présente cependant la même suite de phénomènes. L'expérience en question peut encore être modifiée en pulvérisant les verres ou les laitiers bleuis, cette division purement mécanique leur faisant prendre immédiatement une teinte vert sale.

Si nous généralisons maintenant le résultat de ces observations, nous verrons que ce dichroïsme, analogue à celui qui a déjà été signalé pour plusieurs liquides, tels que certains naphtes et certaines infusions de bois, est propre à diverses autres combinaisons ferreuses. Ainsi la fusion du silicate de fer et alumine FAS^2 a donné à M. Berthier un verre qui, par réflexion, présentait une teinte verte, presque noire, et qui, vu par transparence, était jaune de résine. Le phosphate de fer de l'Ile de France a présenté à M. Laugier des lames transparentes bleues par réflexion et verdâtres par transparence, et sa poussière bleuâtre, frottée sur un papier blanc, lui a communiqué une teinte pareillement verdâtre; enfin nous sommes amenés à concevoir que les phosphates calcaires et les phosphates de plomb qui sont tantôt verts, tantôt bleuâtres, ne doivent ces nuances qu'à l'oxyde de fer intermédiaire.

Je n'ajoute plus qu'une seule observation. Quelques personnes ont supposé que les anciens se servaient des oxydes de fer pour colorer en bleu les vitraux dont ils ornaient les églises; mais tous les échantillons qui m'ont été remis, comme devant avoir été bleuis par ces agents, ne m'ont offert que du cobalt dont la teinte avait été simplement affaiblie en ménageant sa dose, ou bien salie par un mélange

d'autres substances. On doit voir maintenant que rien ne serait plus facile que d'obtenir ce bleu du fer; mais qu'en même temps il ne remplirait pas son but dans les verreries, puisque celles-ci, toujours vues par transparence, ne laisseraient passer qu'une lumière verte plus ou moins jaunâtre.

Nouvel appareil pour la mesure de la capillarité ;

PAR M. ŒRSTED.

Les recherches expérimentales sur les phénomènes capillaires ont jusqu'à présent été circonscrites dans des limites très-étroites, parce qu'on s'est contenté de les observer exclusivement dans des tubes ou entre des lames de verre; cependant il serait très-important d'étudier aussi cette propriété dans les corps opaques, et particulièrement dans les métaux. C'est dans le but de donner plus d'extension à ce genre de recherches qu'a été construit l'appareil représenté *fig.* 1, *Pl. III,* réduit au huitième de sa grandeur réelle. *aaaa*, *bbbb*, *cccc* sont des tubes de verre qui communiquent entre eux. L'extrémité supérieure de *aaaa* porte une virole en cuivre qui est plus épaisse à la partie supérieure, et dont le bord le plus large présente une surface parfaitement plane, sur laquelle peuvent s'appliquer plusieurs pièces forées et planes par leur face inférieure, comme *ll*.

LL, *fig.* 2, représente en grandeur naturelle la coupe d'une de ces pièces.

Lorsque la plaque métallique est de même nature que la virole, on peut les ajuster solidement l'une contre l'autre au moyen du mercure; dans les autres cas on emploiera le suif.

bbbb, *fig.* 1, est le tube de comparaison dans lequel la hauteur de la colonne liquide indique l'énergie de la force capillaire du tube couvert.

cccc est le tube qui sert à introduire le liquide, et dans

lequel un tube de verre cylindrique peut, par un mouvement ascendant ou descendant, agir sur la position du liquide dans les deux autres tubes. *gg* est une échelle verticale divisée en millimètres, munie d'un vernier qui peut se mouvoir dans une coulisse *ee*. Cette coulisse porte deux bras *f*, *f'* qui peuvent tourner horizontalement; l'arête supérieure de *f* et l'arête inférieure de *f'* sont sur une même ligne horizontale. Lorsqu'on veut faire une expérience avec une plaque donnée, on commence par déterminer la hauteur à laquelle se trouve l'orifice du canal capillaire. Pour cela on fait arriver le bras *f'* au-dessus, en ayant soin de le faire affleurer au point le plus élevé, ce à quoi l'on parvient en faisant passer et repasser à plusieurs reprises le bras tournant.

L'épaisseur de la plaque est mesurée au moyen du sphéromètre pour déterminer exactement la longueur du canal capillaire percé dans cette plaque.

Le diamètre de ce canal capillaire est déterminé au moyen d'une aiguille métallique qu'on y introduit, et dont on mesure ensuite le diamètre.

La hauteur de la colonne liquide supportée par la force capillaire est mesurée par la distance entre l'orifice supérieur du tube capillaire et la surface supérieure du liquide dans le tube de comparaison *bbbb*. Le bras *f* sert à transporter sur la règle la hauteur du niveau supérieur du liquide contenu dans le tube de comparaison. *hh* est une tige verticale qui, au moyen d'un anneau à coulisse *ii*, muni d'une vis de pression, maintient solidement le tube *cccc*, ainsi que tout l'appareil en verre. *kk* est un emboîtement portant un anneau que traverse à frottement le cylindre de verre, qui se trouve ainsi maintenu fortement dans chacune de ses positions. Le pied, muni de trois vis de rappel, n'a pas besoin d'être décrit avec détail. Lorsque le liquide, poussé de bas en haut dans les larges tubes *aaaa*, *bbbb*, commence à s'élever au-dessus de l'orifice supérieur du

tube capillaire, on peut encore augmenter la pression avant de faire déborder le liquide. Par l'élévation du liquide dans le tube de comparaison, on détermine la valeur de la pression au moment où le liquide commence à déborder, et l'on connaît ainsi la dépression produite par la capillarité. Lorsqu'on opère avec le mercure, la pièce forée pourrait aisément être soulevée par la pression qui s'exerce alors de bas en haut. On est donc obligé d'employer une autre disposition. La *fig.* 3 représente un dispositif qui, placé sur le plateau, s'oppose par son poids à la pression de haut en bas du mercure, et m'a paru d'un excellent usage. Il consiste en un cylindre de bois chargé, à sa partie inférieure, d'un anneau de plomb; deux fentes longitudinales opposées permettent d'apprécier la position du liquide dans le tube. A la partie supérieure se trouve une excavation hémisphérique percée, en son milieu, d'un trou d'une couple de lignes de diamètre.

Note sur un nouveau moyen de doser le cuivre;

PAR M. A. LEVOL.

Dans la traduction française qui vient d'être publiée du rapport annuel de M. Berzélius, sur le progrès des sciences physiques et chimiques, se trouve citée (pages 102 et 103) une nouvelle méthode due à M. Fuchs, pour la détermination quantitative des oxydes ferreux et ferrique, dans certains cas d'analyse chimique; cette méthode repose sur la transformation du chlorure de fer au maximum en protochlorure, au moyen du cuivre métallique. L'article se termine ainsi qu'il suit :

« M. Fuchs propose aussi cette méthode dans d'autres
» analyses; par exemple, pour déterminer le cuivre dans

» les sels cuivriques, qui dissolvent autant de cuivre qu'ils
» en renfermaient auparavant. »

La présente Note donne la description d'une méthode fondée sur le même principe que celle de M. Fuchs, mais que je crois applicable dans un plus grand nombre de circonstances, et, surtout, susceptible d'un plus haut degré de sensibilité. Elle consiste à sursaturer par l'ammoniaque la solution cuivrique et à plonger dans toute la profondeur du vase qui la renferme, après avoir achevé de le remplir avec de l'eau bouillie, une lame de cuivre *pur*, pesée exactement; ce vase, qui doit être un flacon à l'émeri, à large ouverture, étant ensuite bouché aussitôt après l'introduction de la lame de cuivre, il n'y a plus qu'à repeser cette lame lorsque la liqueur s'est décolorée par suite de sa réduction au minimum, pour pouvoir conclure de la perte de poids qu'elle a éprouvée, la quantité de métal qui existait primitivement dans le sel de cuivre analysé, puisque pour la même quantité d'oxygène le protoxyde de cuivre renferme deux fois autant de cuivre que le bioxyde.

Cette méthode, qui réussit parfaitement, est fort exacte, et l'on peut juger qu'elle occupe à peine l'opérateur pendant quelques minutes; c'est là son principal avantage. Elle n'a d'autre inconvénient qu'un peu de lenteur; mais il est facile de l'atténuer, en augmentant convenablement les surfaces de la lame de cuivre : quatre ou cinq grammes de cuivre en lame mince peuvent servir à réduire au minimum, en quatre jours tout au plus, un sel cuivrique ammoniacal renfermant un gramme de cuivre. J'opère, autant que possible, dans ces circonstances. Le cuivre, après l'opération, offre un aspect parfaitement métallique, et il suffit, avant de le repeser, de le faire sécher après l'avoir lavé et bien essuyé. La nature du sel de cuivre (soit nitrate, sulfate ou chlorure) ne paraît pas avoir d'influence sur les résultats, et il en a été de même, dans mes expériences, de la quantité d'ammoniaque; cependant, comme en somme le cuivre dissous doit

doubler, j'emploie une quantité d'ammoniaque double de celle nécessaire pour faire entrer en dissolution le précipité qu'elle a d'abord produit dans le sel cuivrique.

Je n'ai pas besoin d'insister pour faire remarquer que l'ammoniaque étant un réactif fort sensible pour manifester la présence des sels de bioxyde de cuivre, cette sensibilité a ici cette importance qu'elle permet de saisir très-exactement le terme de la réduction du sel par sa décoloration; je dirai seulement que la méthode dont je parle se prête très-bien à l'analyse des alliages renfermant de l'étain ou de l'antimoine; car, après la séparation de ces métaux par l'acide nitrique, le cuivre peut être dosé directement sans que la présence de cet acide ait alors aucun inconvénient. Le zinc que renferment souvent ces sortes d'alliages n'a non plus aucune espèce d'influence sur le résultat, de manière que ce procédé peut être fort utile dans l'analyse du laiton.

Recherches sur la cause des phénomènes électriques de l'atmosphère, et sur les moyens d'en recueillir la manifestation;

PAR M. A. PELTIER.

INTRODUCTION.

1. Les diverses branches des sciences physiques qui font partie de la météorologie se composent d'observations très-pénibles à recueillir, en raison de leur nombre et des heures fixes que souvent elles exigent; aussi les observateurs se sont-ils divisé le travail suivant leur goût, la localité ou leur position particulière. Le grand nombre de météorologistes qui s'occupent de ces questions a fait surgir ces masses d'observations magnétiques, barométriques, thermométriques, hygrométriques et aériennes, dont l'ensemble forme ces collections immenses, sous le faix desquelles gémissent ceux qui veulent les coordonner et en faire jaillir des lois utiles.

2. Lorsqu'on envisage sans théorie préalable et sans préjugé les observations des météores aqueux et ignés, on est tout surpris du vide qui règne dans les explications qu'on en donne et des lacunes que l'on n'a remplies que par des énoncés hypothétiques et souvent contradictoires. Tout ce qui touche aux phénomènes électriques paraît encore appartenir au berceau d'une science, puisque l'on a besoin de recourir à des créations de substances armées de forces, au lieu de ramener les météores à une cause générale qui domine tous les phénomènes naturels. Cela prouve, du reste, combien il est difficile de se séparer des idées antérieures dont on s'est fait l'habitude d'user sans contrôle, et qui ont servi à former la langue scientifique dont on fait usage.

point en présence des nues fortement électriques, que l'électricité d'influence rayonne par ses aspérités sous forme d'aigrettes lumineuses, phénomène qu'on a nommé *feu de Saint-Elme*. En s'éloignant ou en s'approchant horizontalement d'un tel corps, on a le même résultat qu'en s'éloignant ou en s'approchant verticalement du sol, comme nous allons le dire.

13. Au lieu de rester dans la couche où l'instrument a été équilibré, si le temps est sec, froid et le ciel parfaitement serein, il suffira, dans notre climat, de l'élever de 3 décimètres pour avoir 20 degrés de divergence avec les feuilles d'or, mais cette divergence est bien plus considérable si la température est de 10 à 15 degrés au-dessous de zéro depuis plusieurs semaines; l'élévation d'un seul décimètre suffit pour projeter les feuilles d'or contre les armatures : sous un ciel pur, le signe électrique est toujours *vitré*. Si pendant la journée il s'est formé beaucoup de vapeurs, il faudra, pour obtenir une même intensité d'action, lever l'instrument d'autant plus haut, que l'air en contiendra davantage. Ayant obtenu cette manifestation d'une électricité *vitrée*, si l'on baisse l'instrument pour le replacer à la hauteur première où l'équilibration a été faite, les feuilles retombent à zéro; si ensuite on le descend au-dessous de ce point, d'une quantité égale à celle qui l'a surpassé d'abord, les feuilles divergent de nouveau, mais alors leur signe est contraire, il est *résineux*. En replaçant l'instrument au point du départ, il retombe de nouveau à zéro. Ainsi, au-dessus de ce point, il donne un signe *vitré*; au-dessous, il donne un signe *résineux* et il reprend son équilibration en le replaçant au point de départ.

14. En changeant le point d'équilibration, c'est-à-dire en équilibrant l'instrument dans une couche supérieure ou dans une couche inférieure à la première, on fait varier les signes pour des hauteurs données. Par exemple, dans la

couche d'air où l'instrument divergeait *vitreusement*, on peut le faire diverger *résineusement*, il suffit pour cela de l'équilibrer au-dessus de cette couche d'air et d'y descendre ensuite l'instrument. Il en sera de même pour le faire parler *vitreusement* dans la couche d'air où il parlait *résineusement*; il suffira de l'équilibrer au-dessous de cette couche, puis de le remonter à sa hauteur. Dans cette expérience, l'air ne joue aucun rôle; l'élévation de l'instrument, son abaissement et son mouvement horizontal n'ont pu lui faire prendre ni lui faire perdre d'électricité; il y a eu différence dans la distribution, mais non dans la quantité; tout s'est passé comme étant sous l'influence d'un corps électrisé, tout a été transitoire, rien n'a été permanent.

J'ai armé la tige d'une grosse boule polie, d'abord pour rendre le phénomène d'influence plus intense et ne laisser aucun doute sur la cause; secondement pour ne pas le compliquer du rayonnement de l'électricité accumulée à l'extrémité supérieure.

Æpinus avait déjà remarqué, dans l'hiver de 1766 à 1767, pendant un froid de 24° R. au-dessous de zéro, et qui durait depuis plusieurs semaines, que tous les corps ayant perdu une grande partie de leur humidité par ce froid âpre et desséchant, ils étaient devenus isolants et qu'il suffisait de les frotter légèrement pour obtenir de vives étincelles. « Quoi qu'il en soit, dit-il, l'air n'est pas plus électrique spontanément pendant ces grands froids que pendant les froids moindres; par lui-même il ne donne pas d'électricité, mais les corps en prennent aux moindres frictions. » (1)

15. Au lieu d'une boule polie, si l'on arme la tige d'un faisceau de pointes, au phénomène d'influence vient s'en ajouter un autre qui a toujours fait méconnaître la cause du

---

(1) *Voyez* le Mémoire de Guthrie, *Trans. soc. roy. d'Édimbourg*, vol. II, p. 213-244.

premier. Avec des pointes ou des arêtes aiguës, par où l'électricité peut s'échapper, celle qui est attirée à l'extrémité de la tige, lorsqu'on l'élève ou qu'on le baisse, n'y reste pas coercée; elle s'écoule vers l'espace et ne laisse dans la tige que l'électricité accumulée à l'autre extrémité. Après cette perte par le rayonnement des pointes, si l'on replace l'instrument au point de son équilibration, cette électricité conservée reste dominante, les feuilles divergent alors, et elles divergent avec une électricité permanente. Dans ce cas, ce n'est plus le phénomène primitif, il a cessé d'être simple; il en est survenu un second qui en a changé la nature en donnant écoulement à ce qui est attiré. Au lieu de pointes, si l'on place au bout de la tige une mèche enflammée, comme le faisait Volta, la marche de l'instrument sera plus rapide encore; l'électricité d'influence rayonnera plus facilement et l'instrument atteindra à l'instant son maximum de tension permanente. Plus l'influence sera puissante, plus le rayonnement sera grand et plus alors les feuilles divergeront.

16. Ces deux moyens ont chacun un double inconvénient: d'abord ils ne rendent ni l'un ni l'autre le phénomène dans sa simplicité, puisque leur indication est semblable à celle d'une électricité reçue du dehors, tandis qu'ils ont seulement perdu celle qui était repoussée par l'influence terrestre à l'extrémité supérieure de la tige; secondement, le rayonnement des pointes et de l'amadou en combustion dépend de l'humidité de l'air, de la pluie et de la force du vent; ils ont en outre l'inconvénient de ne pouvoir garder de tension électrique un peu notable pendant une grande humidité : l'indication de l'instrument n'est point la mesure de l'influence électrique, mais celle de ce qui n'a pu s'écouler par l'air humide. Ces moyens étant tout à fait subordonnés à la puissance conductrice de l'atmosphère, ils sont impropres à recueillir et mesurer la variété des tensions électriques de tous les moments.

17. Du reste, dans toutes ces expériences, l'instrument n'est soumis qu'à des influences électriques, et le résultat est toujours conforme aux lois des distributions inégales de l'électricité du corps, du rayonnement de celle qui est attirée vers les pointes ou vers la flamme, et de la conductibilité de l'air ambiant. Pour rendre la conclusion plus évidente, j'ai reproduit dans le cabinet la même série d'expériences, et je démontre ainsi que tous les effets observés sous un ciel serein sont bien dus à des influences d'un corps électrique, et non au contact d'un fluide électrisé.

18. Le premier soin qu'il faut avoir dans ce genre d'expériences, c'est de se rapprocher le plus possible des circonstances qui accompagnent l'influence du globe terrestre, afin d'avoir des résultats identiques, ce qui ne pourrait avoir lieu si l'on négligeait certaines conditions. Une des premières dont il faut tenir compte, est la petitesse infinie de nos instruments, comparativement à la grosseur du globe, qui les modifie par influence; secondement, c'est que leur élévation au-dessus du sol peut être regardée comme infiniment petite, et l'action du globe les enveloppe comme un point de sa surface. Pour se rapprocher de ces conditions, il ne faut donc pas placer l'instrument sur un globe ni même sur une surface plane; de quelque étendue qu'elle soit, ses limites seront toujours trop rapprochées de l'instrument, les rayons extrêmes de son influence seront loin d'avoir la même inclinaison que ceux du globe terrestre. L'instrument, si petit qu'il soit, sera très-élevé comparativement à l'étendue de la surface du corps, et ses rayons se rapprocheront trop de la verticalité.

19. L'expérience peut être faite de deux manières : d'abord, en reproduisant l'influence *vitrée* de l'espace céleste par un globe isolé suspendu au plafond; ou bien en agissant à la surface d'un globe isolé électrisé *résineusement*. Le premier moyen est plus simple, il est plus facile : on se place sous un globe avec un petit électroscope portant

une tige de 2 décimètres, terminée par une boule bien polie ou par une pointe, et l'on répète sous ce globe ce qu'on fait sous un ciel serein (12 à 15). On reproduit ainsi exactement les mêmes résultats, soit avec, soit sans rayonnement. Mais les personnes trop préoccupées de l'ancienne théorie pourraient lui reprocher de matérialiser l'espace céleste, d'en faire un corps pondérable chargé d'une électricité spéciale. Ce serait aussi rappeler les hypothèses du siècle dernier, qui faisaient de l'espace un vaste réceptacle d'électricité, où la terre puisait la sienne au moyen de ses vapeurs conductrices. Pour prévenir de telles objections, nous reproduisons les mêmes faits de la manière que nous allons le décrire, quoiqu'en réalité, pour ceux qui sont familiers avec la science de l'électricité, l'expérience précédente suffise complétement.

20. Pour me rapprocher le plus possible des conditions terrestres, et faire ressentir à l'électromètre l'influence des rayons électriques très-inclinés, j'ai pris un globe en cuivre de 40 centimètres de diamètre *aa*, portant une ouverture *b* de 16 centimètres. Ce globe repose sur des gâteaux de résine *cc* pour le maintenir isolé. Un cordonnet *d* est attaché à une bobine *e* qui tourne durement, et qui est fixée sur une règle immobile *f*; le cordonnet traverse une poulie *g* suspendue au plafond; dans l'œil fait à son extrémité passe un crochet *h*, scellé dans un bâton de gomme laque *i*; au bas de ce bâton de gomme laque est scellé un pas de vis *j* auquel on suspend un tout petit électroscope *k* par sa tige *q*. A la platine *l* est attaché un fil métallique *m*, qui touche toujours le fond du globe par son extrémité inférieure, armée d'une boule de cuivre *n*.

21. Au moyen de la bobine tournante *e*, et du cordonnet *d* qui y est enroulé, on peut monter ou descendre l'électroscope *k*, isolé dans sa partie supérieure par le bâton de cire *i*. Au moyen d'un fil métallique *o*, que l'on tient par un manche long et fin *p* de gomme laque, on peut faire

communiquer la tige q de l'électroscope avec le globe, et rendre ainsi tout en équilibre de tension électrique, sans que l'expérimentateur ni le globe terrestre y jouent aucun rôle. On baisse l'électroscope jusqu'à ce que toute la tige de q à j soit dans l'intérieur, on la tient en contact avec le globe au moyen du conducteur o, puis on communique au globe une électricité résineuse puissante. Comme la tige, les feuilles d'or rr et les armatures ss sont en équilibre de réaction, les feuilles d'or ne divergent pas. On retire le fil de communication par son manche isolant p, et la tige de l'instrument se trouve isolée.

22. Au moyen de la bobine e, on remonte l'électroscope de 1 ou 2 centimètres, les feuilles divergent aussitôt, et leur signe est une tension *vitrée* si le globe est résineux. Si l'on redescend l'électroscope, les feuilles retombent à zéro. Lorsqu'on a remonté l'électroscope et que les feuilles divergent *vitreusement*, si l'on met la tige q en communication avec le globe, une nouvelle équilibration a lieu, les feuilles retombent à zéro; mais si, à partir de ce point, on le redescend à celui qu'il occupait auparavant, les feuilles divergent alors et sont *résineuses*. Ainsi, lorsqu'on a donné écoulement à l'électricité libre de la tige q, c'est l'électricité *vitrée* des feuilles qui s'est écoulée, l'autre est restée fixée à la partie supérieure, repoussée par celle du globe. Lorsqu'on a descendu ensuite l'instrument, le globe, agissant avec plus de puissance sur le bout supérieur de la tige, a forcé l'électricité résineuse qui y était refoulée de se répartir vers le bout inférieur où l'action s'est augmentée dans une proportion moindre. Il semblerait, au premier moment, que c'est le contraire qui devrait avoir lieu, que la tension *résineuse* du globe, repoussant l'électricité du même nom, devrait la forcer de s'échapper et conserver l'autre. C'est ce qui aurait lieu si on faisait communiquer la tige avec un autre corps; mais sa communication avec le globe même, qui est *résineux*, retient repoussée celle de

même nom, et neutralise la portion *vitrée* qui est libre.

23. Lorsqu'on touche la tige *q* avec un plan d'épreuve isolé, il n'apporte pas de préférence pour l'une ni pour l'autre électricité; il enlève celle qui est repoussée par le globe, et non celle qu'il retient par son influence. C'est alors la tension *résineuse* qui diminue et la tension *vitrée* qui augmente dans la tige, effet contraire au premier contact, et qui apporte son opposition lorsqu'on baisse l'électroscope. Dans le premier cas, l'électricité *résineuse*, moins retenue à l'extrémité supérieure, se répartit sur toute la tige, et les feuilles divergent avec le signe approprié; dans le second cas, les feuilles qui étaient très-divergentes se rapprochent jusqu'au contact.

24. On peut reproduire ce fait autant qu'on le veut, et on peut équilibrer l'électroscope à des hauteurs différentes, de manière à ce que l'instrument donne des signes contraires à une hauteur donnée. Je suppose que l'on ait équilibré l'électroscope, la boule étant à fleur de l'ouverture *b*; si on le monte de 3 centimètres, les feuilles divergeront *vitreusement* : à cette hauteur, si l'on fait communiquer la tige avec le globe, l'électricité *vitrée* se neutralisera dans le globe, et elles tomberont à zéro. Si l'on monte l'instrument de 3 autres centimètres, les feuilles divergeront de nouveau *vitreusement*, et si l'on rétablit la communication de la tige avec le globe *résineux*, cette électricité *vitrée* s'y neutralisera comme la précédente, et la *résineuse* seule restera, repoussée à l'extrémité la plus éloignée. Si l'on baisse alors l'instrument des 3 derniers centimètres, pour le replacer dans la zone de sa seconde équilibration, et où sa divergence première a été *vitrée*, les feuilles divergent alors *résineusement*, elles donnent un signe contraire à celui de la première expérience, et où elle n'en donnait pas dans la seconde. Il en est de ce cas comme du premier; l'action répulsive du globe croissant plus vite sur l'extrémité éloignée d'une tige que l'on descend que sur l'extré-

mité inférieure, cette force repousse une partie de l'électricité qui y était agglomérée vers la partie inférieure, jusqu'à ce qu'il y ait égalité de réaction. C'est cette quantité, plus repoussée proportionnellement de la partie supérieure, qui fait diverger les feuilles *résineusement*.

25. Pour mieux comprendre la démonstration précédente, il faut diviser une portion de l'atmosphère en couches égales et superposées, ayant pour épaisseur la longueur de la tige de l'électromètre qui doit en mesurer les diverses tensions électriques. L'action de l'électricité, décroissant comme le carré de la distance, réagit plus fortement sur le bout inférieur que sur le supérieur, et l'électricité naturelle de la tige se distribue également d'une couche à l'autre.

Si l'on faisait traverser ces différentes couches par cette tige maintenue isolée et sans l'approche d'aucun corps terrestre, son électricité se distribuant, d'après la différence des réactions, sur l'une et sur l'autre extrémité, cette différence diminuerait en s'éloignant du sol. Mais d'abord, la loi du carré de la distance n'est pas applicable aux corps de grosseurs très-différentes et très-rapprochées, et, de plus, un électroscope n'est pas fait d'une simple tige isolée, il ne s'avance pas seul dans l'espace; tout au contraire, l'extrémité inférieure qui supporte les feuilles d'or, a devant elle des armatures métalliques et une platine en cuivre au-dessous, qui communiquent directement à la terre. Cette platine et ces armatures touchant le sol par des intermédiaires conducteurs, conservent toute la réaction terrestre; elle y est même accrue, comme cela a lieu autour des saillies des corps électrisés. Il en résulte que la partie inférieure de la tige isolée, est toujours soumise à toute la tension terrestre, qu'elle en subit toute la répulsion *résineuse*, tandis que la partie supérieure, n'y est soumise latéralement qu'en raison de sa distance. La répulsion terrestre restant la même pour la partie inférieure de la tige, et diminuant pour la partie su-

périeure, l'électricité *résineuse* est accumulée dans cette dernière extrémité, elle y est plus abondante au détriment de la partie inférieure. En comparant ces tensions au point d'équilibre, l'extrémité supérieure est *résineuse*, l'inférieure *vitrée*, et le degré de leurs tensions dépend de la différence des réactions sur les extrémités.

26. Pour la facilité de la lecture de l'électromètre, je fais l'expérience d'une manière inverse. Dans les temps chargés de vapeurs *résineuses*, lorsqu'il faut élever l'instrument d'un ou deux mètres, il ne serait pas commode, et souvent même il ne serait pas possible de lire exactement le nombre de degrés qu'indiquent les feuilles d'or ou l'aiguille de mon électromètre. A cette difficulté viennent s'ajouter celles qui dépendent du vent, de la pluie, de l'ardeur du soleil, et surtout celle qui provient de la tension électrique que prend la tête de l'observateur à l'air libre. Pour éviter ces inconvénients, c'est dans le cabinet placé au-dessous de la terrasse sur laquelle j'opère, que je dépose l'électromètre chargé, et que j'en fais la lecture.

Lorsque je veux interroger la tension électrique recueillie dans l'atmosphère, je monte sur la terrasse, je place l'instrument sur une tablette élevée de 1 mètre 50 centimètres, je l'équilibre en touchant la tige dans la partie la plus inférieure, puis je redescends, et je place l'instrument sur la tablette qui lui est destinée : tout cela se fait avec une grande rapidité, et ne demande pas huit secondes.

27. Lorsqu'on équilibre l'instrument, il faut élever le bras le moins possible, car si on l'élevait assez pour toucher au globe, la main, devenant résineuse par influence, repousserait l'électricité *résineuse* de la boule, elle y neutraliserait la portion vitrée qu'elle y attirerait, et l'instrument serait chargé *résineusement* au moment de l'éloignement de la main. Il faut donc toucher la tige le plus bas possible, et même avec un corps fin, comme un fil métallique, pour éviter l'influence de la masse de la main sur le reste de la

tige. Étant équilibré pendant son élévation, l'instrument, en le baissant, donne des signes d'électricité *résineuse*, tandis qu'en le levant, il en donnait de *vitrés*; c'est ce que nous avons démontré plus haut. Lorsqu'on opère ainsi, il faut donc se rappeler ce changement de signe pour ne pas donner une électricité contraire à l'atmosphère. On notera une tension *vitrée* lorsque l'électromètre donnera un signe *résineux* en descendant; de même on indiquera une tension *résineuse* à l'atmosphère, si l'instrument descendu dans le cabinet donne un signe *vitré*.

28. Il est encore une observation que nous ne devons pas omettre, c'est que la divergence des feuilles ou la déviation de l'aiguille de mon électromètre est moins considérable en descendant l'instrument qu'en l'élevant; la différence est très-notable, et l'on devra en constater le chiffre pour rétablir la tension directe dans la formation des tableaux qu'on voudra dresser. La cause de cette différence provient de ce que l'action du globe croît plus vite sur le bout inférieur de la tige que sur le bout supérieur, comme on peut le voir dans le tableau :

COUCHES ÉGALES et superposées.	VALEUR DÉCROISSANT comme le carré de la distance.	RAPPORT entre les superficies de chaque couche.
8	0,0156	
		1 à 1,245
7	0,0204	
		1 à 1,358
6	0,0277	
		1 à 1,444
5	0,040	
		1 à 1,560
4	0,0625	
		1 à 1,777
3	0,1111	
		1 à 2,250
2	0,2500	
		1 à 4
1	1	

La différence obtenue avec un instrument tenu à la main, est moins grande que ne l'indique le tableau; et, en effet, les armatures, communiquant au sol, conservent une action presque égale sur les feuilles d'or pendant la descente de l'instrument. Il faut faire quelques expériences préalables pour en déduire le rapport, si l'on veut en tenir compte dans les tableaux d'électricité atmosphérique. Du reste, lorsque je développerai ces principes, je donnerai des exemples de la formation de ces tableaux et des corrections à faire aux observations brutes.

On voit par ce qui précède qu'il en est dans la nature comme sous l'influence d'un corps électrisé; on n'obtient dans l'atmosphère qu'une distribution inégale d'électricité provenant de l'action résineuse de la terre. Ces expériences bien comprises, celles de Saussure et d'Ermann ne présentent plus de difficulté, on y retrouve tous les résultats d'influence électrique, et non ceux de communication et de partage.

29. Si l'on veut se renfermer dans la simplicité du fait primitif, il ne faut pas donner à la tige de l'électromètre plus de 5 décimètres; nous préférons même n'en donner que 3 ou 4; en prenant une tige plus longue, la sensibilité de l'instrument diminue. La raison en est simple : l'électricité d'influence, coercée à l'extrémité de la tige, laisse à celle de nom contraire le reste de la longueur pour s'y distribuer; plus cette tige sera longue, moins la part qui en reviendra aux feuilles d'or sera grande, et moins elles divergeront; c'est donc bien vainement qu'on prend des perches pour étudier ce phénomène, dont le maximum se manifeste avec une longueur de tige de 3 à 4 décimètres, terminée par une boule de 7 à 8 centimètres de diamètre. En se servant de mâts, de ballons ou de cerfs-volants, on n'augmente pas l'électricité d'influence dans l'électromètre, mais son rayonnement, et par suite l'électricité repoussée reste seule dans le conducteur, et devient permanente s'il est isolé, ou par son écoulement dans le sol s'il ne l'est pas,

donne un courant continu. L'emploi des perches a conduit à une autre erreur que nous devons signaler. Lorsqu'on tient l'extrémité d'un fil au bout d'une perche et qu'on l'incline sans l'élever, il peut arriver deux manifestations contraires : si l'on domine tous les corps terrestres environnants, on baisse l'extrémité de la perche en la penchant, et l'électroscope donne alors un signe *résineux*. Si, au contraire, on est près d'une portion de bâtiment, dont on éloigne le bout de fil en penchant la perche, c'est l'éloigner réellement du sol, et alors le signe est *vitré*.

CHAPITRE II.

Des vapeurs produites à une haute température.

30. Les expériences précédentes ont été faites en faisant abstraction des corps dont la présence pût compliquer le résultat; nous avons supposé qu'elles avaient eu lieu sous un ciel parfaitement serein et au milieu d'une atmosphère qui contenait peu de vapeur aqueuse. Nous devons dire maintenant quels sont les changements que les vapeurs font naître lorsqu'elles s'accroissent dans l'atmosphère.

31. Un fait a été constaté presque généralement dans l'état électrique de l'atmosphère, c'est que son influence diminue lorsque la quantité de vapeur élastique augmente; il faut lever l'électromètre beaucoup plus haut pour avoir une divergence égale à celle d'une expérience faite sous un ciel serein et sec. Suivant l'humidité de l'air, il faudra élever de 1, de 2, de 10 mètres pour obtenir un signe d'électricité qu'on obtenait facilement en l'élevant de 2 décimètres sous un ciel pur. Cette différence dans les manifestations électriques n'appartient pas aux seuls instruments mobiles. Les appareils fixes ressentent aussi l'influence des vapeurs, mais c'est pour produire un effet contraire; ils étaient complétement muets sous un ciel pur et sec; ils donnent des signes d'électricité lorsque l'air est devenu

humide, lorsque les vapeurs produites dans la journée commencent à se condenser, lorsque enfin l'air devient plus conducteur et facilite le rayonnement électrique. L'humidité de l'air pour les appareils fixes, c'est la flamme de Volta pour les électroscopes, c'est le moyen de perdre l'électricité d'influence agglomérée aux extrémités. Ces instruments seraient même très-propres à accuser la quantité d'eau contenue dans l'air si les supports conservaient leur puissance isolante, si, devenant humides, ils ne donnaient écoulement de toutes parts aux quantités électriques que laisse libres le rayonnement. Mais pourquoi la vapeur aqueuse n'est-elle pas indifférente comme l'air? pourquoi modifie-t-elle l'influence du globe? pourquoi en altère-t-elle l'énergie, quelquefois même jusqu'à changer les signes de nos instruments? C'est une question que nous allons aborder.

32. On a dit, depuis les expériences de Volta, de Laplace et de Lavoisier, en 1781, et d'après des expériences de beaucoup postérieures, que l'électricité des vapeurs provenait de la ségrégation chimique; que les vapeurs des dissolutions salines emportaient l'électricité *vitrée* et laissaient aux liquides l'électricité *résineuse*. Nous avons répété ces expériences, nous les avons analysées, et nous avons déjà fait connaître que leurs résultats sont inapplicables et contraires aux phénomènes naturels (1). L'expérience consiste, comme on sait, à faire rougir une capsule de métal (le platine est préférable) dans laquelle on verse quelques gouttes d'une dissolution saline; pendant tout le temps que le liquide reste globulisé, l'électroscope, armé ou non de plateaux condensateurs, ne donne aucun signe électrique, quoique la goutte d'eau se soit réduite de moitié; il en est de même lorsque la goutte d'eau mouille tout à coup la capsule de platine et se vaporise en masse. Dans l'un comme

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 1841, vol. XII, p. 307, et celui du 30 novembre 1840.

dans l'autre cas, il n'y a aucun signe électrique, malgré la grande quantité de vapeur qui s'élève. Entre ces deux phases du phénomène, lorsque le vase a sa température baissée entre 140 et 110 degrés, lorsque des parcelles de la goutte saturée commencent à toucher le métal, la vapeur s'y produit à une température très-élevée, elle y prend une tension de plusieurs atmosphères, elle rompt l'enveloppe aqueuse qui l'entoure et s'échappe brusquement (1). D'autres contacts forment d'autres vapeurs dont la haute tension élastique forme une suite d'explosions qui la séparent instantanément du liquide en la projetant au loin. Ce n'est que dans ce moment, ce n'est que lorsqu'il y a ces explosions continues, que l'aiguille de l'électromètre est projetée, qu'elle est déviée en raison de la température à laquelle la vapeur a été produite et des décrépitations qui en sont résultées. Avant comme après cette suite d'explosions, quelle que soit la quantité de vapeurs produites, jamais il n'y a de signes électriques, si les causes étrangères en sont écartées avec soin.

33. Ce résultat est facile à comprendre : toutes les fois qu'il y a une action chimique, soit combinaison, soit ségrégation, un phénomène électrique l'accompagne incontestablement. Nous avons dit et prouvé par des expériences, qu'il n'y a jamais de changements dans les rapports moléculaires d'un corps, sans production d'électricité, de quelque nature que soient ces changements; mais il ne suffit pas qu'un phénomène électrique soit produit, il faut que l'inégal partage qui le constitue soit conservé, que l'équilibration ne puisse se rétablir, qu'il y ait enfin un isolement, un obsta-

---

(1) Lorsque le liquide est trouble, ou qu'on l'a noirci avec une dissolution d'indigo, le contact commence à une température beaucoup plus élevée; je l'ai trouvée plusieurs fois au-dessus de 200°. Les projections sont alors si violentes qu'il est difficile de s'en garantir, et j'ai vu projeter en l'air l'aiguille de mon électromètre.

cle qui s'oppose au rétablissement de l'équilibre normal. Nous reconnaissons donc que dans toute évaporation de dissolution il y a un produit électrique ; mais, outre la séparation d'électricité, il faut qu'il y ait conservation, et cela ne se peut que si, au moment de la production, il y a un isolement complet entre les deux tensions, de manière à rendre la neutralisation en arrière impossible. Ces conditions ne peuvent exister que lorsque la vapeur est formée à une haute température ; la tension croissant avec elle, la vapeur s'échappe avec force, elle se projette au loin et laisse brusquement un grand espace qui l'isole du liquide. Mais lorsque la vapeur se forme lentement, lorsque rien ne la sépare instantanément du liquide, qu'elle s'en élève tranquillement, la recomposition électrique a lieu avant qu'il y ait un éloignement suffisant pour constituer un espace isolant ; le liquide et la vapeur sont alors à l'état neutre. Voilà pourquoi on ne peut recueillir ni garder la cause du phénomène électrique à une température du vase au-dessous de 110 degrés. Guthrie, dans sa curieuse dissertation sur le climat de la Russie (1), fait une observation fort judicieuse : « MM. Volta et de Saussure, dit-il, pensent que l'électricité de l'atmosphère est due aux vapeurs qui s'élèvent du sol et qui sont positives ; mais dans nos contrées rigoureuses, la vapeur est réduite à son minimum le plus extrême, et cependant l'*air* est fortement électrique. » Nous ne relèverons pas l'erreur qui appartient à l'époque, celle d'attribuer à l'air ce qui était un produit d'influence ; mais, à cette erreur près, le raisonnement de Guthrie est sans réplique.

34. D'après ce qui précède, on comprendra facilement que dans les combinaisons comme dans les ségrégations qui

---

(1) *Trans. Soc. roy. d'Édimb.*, vol. II, p. 224.

ont lieu dans les corps organisés, il n'est pas possible que l'air ambiant prenne et conserve libre l'électricité statique qui est produite ; la conductibilité des substances environnantes ne permet pas aux tensions contraires de rester en présence sans se neutraliser, et l'on s'abuse lorsqu'on veut reporter à l'atmosphère l'électricité qu'un conducteur métallique va recueillir et conduire sur des plateaux de Volta; c'est oublier que la recomposition électrique est bien plus facile au milieu de ces substances humides que la conservation de leur isolement. Ce n'est donc ni dans l'évaporation proprement dite, ni dans les actions chimiques des assimilations et des ségrégations des corps vivants qu'il faut aller demander la cause de l'électricité des vapeurs. Il faut la demander au phénomène tel qu'il se passe dans la nature; il faut user de la puissance de la nature même sans y ajouter aucune de nos complications.

35. Ce n'est point ici le lieu de décrire les expériences qui nous ont déterminé à considérer les phénomènes électriques comme étant toujours accompagnés de matière pondérable, et à admettre avec Fusinieri que tout rayonnement ne se fait qu'au moyen du transport des molécules des corps. Nous devons cependant rappeler que tous les phénomènes électriques ne se manifestent jamais à nous sans matière; qu'il n'y a pas de phénomène statique sans corps coerçant et gardant l'électricité; qu'il n'y a pas de phénomène dynamique sans corps conducteur; que partout où il y a un phénomène électrique, il y a un corps pondérable. La seule question qui laisse quelque doute est celle de savoir si l'étincelle est accompagnée ou non de matière terrestre, si le rayonnement électrique peut se faire sans le transport de cette matière. Ne pouvant citer actuellement toutes les expériences qui nous déterminent pour cette opinion, nous rappellerons que le rayonnement entre deux corps se fait d'autant plus facilement qu'ils sont plus volatiles, qu'il faut tenir des boules de platine plus rapprochées l'une de l'au-

tre dans le vide que des boules de zinc (1) pour avoir un courant constant de lumière, que le rayonnement se fait encore plus facilement avec le mercure, et incomparablement mieux avec l'eau. Du reste, les expériences que nous allons bientôt rapporter, et qui ne sont dépendantes que de la météorologie, seront assez évidentes pour faire admettre que dans ce phénomène, le transport de matière pondérable est constant et que le phénomène général n'existe que par lui.

36. Ce qui précède démontre que la terre est un corps chargé d'électricité *résineuse*, ou, pour s'exprimer plus logiquement, qu'elle possède la cause des phénomènes auxquels on a donné ce nom il y a plus d'un siècle. L'espace céleste n'étant point un corps matériel, ne possède pas cette puissance de coercition, il n'est pas dans le même état d'électricité *résineuse*, et c'est cet état de *résineux en moins* que l'on a nommé *vitré*. Ce n'est pas pour nous, comme nous l'avons déjà dit, un état spécial, réel, causé par une substance propre ou une modification propre, ce n'est que l'absence de l'état *résineux*, ou cet état à un moindre degré; ce n'est qu'une différence, et non un état particulier. Pour éviter les circonlocutions, nous avons conservé le mot *vitré* pour exprimer cette différence *en moins* dans la coercition *résineuse*. Plus tard nous donnerons les preuves qui nous font rejeter toutes ces dénominations, comme fautives et très-propres à retarder les progrès de la science de l'électricité.

CHAPITRE III.

De la présence des vapeurs dans l'atmosphère.

37. Nous avons vu, § 32, que les vapeurs produites sous la seule influence de l'air et de la chaleur, au-dessous de 110°,

---

(1) Voyez les *Annales de Chimie et d'Histoire naturelle* de Brugnatelli, t. XVIII, p. 136; le *Journal de Physique* de Pavie, 1825, page 450; 1827, p. 353 et 448; *Annales des Sciences*, 1831, p. 291 et 365; *Phil. Magaz.*, oct. 1839; *Bibl. univ. de Gen.*, 1840, t. XXV, p. 426; *Mém. de Zantedeschi*, Venise, in-4°, 1841, et les expériences de MM. Breguet et Masson, 1841.

ne possédaient pas d'électricité libre. Maintenant nous allons reprendre ces expériences, en nous plaçant dans les circonstances de la nature pour en obtenir les mêmes effets.

Deux sortes d'évaporation ont lieu dans l'atmosphère : celle qui s'opère à la surface des eaux et des terres humides ; celle qui s'opère lorsque les nuages opaques repassent à l'état de vapeur élastique. Pour imiter la première, je remplis une capsule en platine d'eau distillée ou non, je la place sur un trépied thermoscopique isolé sur des gâteaux de résine, et je joins le trépied à un rhéomètre approprié ; je laisse agir pendant quelque temps l'évaporation spontanée, jusqu'à ce que le rhéomètre indique une constante dans le refroidissement. Je sépare alors le rhéomètre pour isoler le trépied, et je maintiens la capsule pendant quelques minutes dans une tension résineuse un peu forte. En rétablissant ensuite la communication avec le rhéomètre, ce dernier indique un degré plus élevé que celui de l'évaporation spontanée, ce qui démontre que, pendant l'action de l'électricité résineuse, l'évaporation a été plus considérable ; l'aiguille revient ensuite peu à peu au degré primitif, et complète ainsi la démonstration. Le même fait peut être constaté d'une autre manière. On place la capsule sur un corps isolant, et on suspend au-dessus d'elle un corps chargé d'électricité *vitrée* ; sous l'influence de ce corps, l'eau de la capsule devient promptement *vitrée*, ce qui indique que la vapeur qui s'en élève est résineuse, qu'elle est le véhicule matériel qui porte au corps *vitré* la tension contraire où elle se neutralise. La tension *vitrée* de l'eau est si grande, qu'il faut ne l'interroger qu'avec un plan d'épreuve, car si l'on mettait l'électroscope en contact immédiat, les feuilles d'or pourraient en être déchirées.

38. Dans ces derniers temps, j'ai fait un hygromètre électrique fondé sur la proportionnalité qu'il y a entre les pertes électriques et la quantité de vapeurs contenues dans l'atmosphère : j'en donnerai la description ailleurs. Je dois

dire seulement, pour comprendre l'expérience que je veux rappeler, que cet instrument n'est rien autre chose que mon électromètre à aiguille, surmonté d'une houppe métallique à laquelle on donne une charge constante d'électricité. J'ai exposé cet hygromètre en plein air, sur un lieu très-élevé; l'hygromètre de Saussure marquait 75°, des vapeurs troublaient l'aspect du ciel, et il fallait élever l'électromètre de 1 mètre pour avoir une divergence qu'on obtenait en l'élevant de 2 décimètres sous un ciel plus pur. Il fallut à l'hygromètre 30′ pour qu'il perdît la quantité d'électricité nécessaire pour le ramener de 60 à 50°, quoiqu'il fût surmonté d'une grosse houppe de fils de cuivre très-fins. En humectant cette houppe, ou en la recouvrant d'un linge mouillé, il ne lui fallut plus que 10′ pour donner écoulement à la même quantité. Une autre fois, la température et l'hygromètre de Saussure étant aux mêmes degrés que dans l'expérience précédente, mais l'électromètre indiquant des vapeurs *très-résineuses* dans l'air, l'aiguille de l'instrument, au lieu de marcher vers 0, augmenta sa déviation de plusieurs degrés; enfin, dans une autre expérience faite au milieu d'un brouillard fortement *vitré*, l'aiguille descendit avec rapidité jusqu'à 0.

39. Les vapeurs produites à la surface du globe, sous un ciel serein, sont nécessairement *résineuses*, puisqu'elles sont formées à la surface d'un corps qui possède une grande tension *résineuse*, et en présence de l'espace céleste qui ne la possède pas. Ces vapeurs gardent cette tension pendant tout le temps qu'elles nagent dans l'atmosphère, et qu'elles sont isolées des corps moins *résineux* qu'elles, ou de conducteurs au sol. Elles s'élèvent aussi à une hauteur supérieure à celle qui est en rapport avec leur pesanteur, et elles ne s'arrêtent qu'au point où leur légèreté spécifique, augmentée de la répulsion électrique du globe, fait équilibre à la gravitation. Les vapeurs *résineuses* se maintiennent plus élevées que les vapeurs neutres, et plus encore que

celles qui sont à l'état *vitré*. La répulsion réciproque que les particules de vapeur *résineuse* exercent les unes sur les autres comme corps électriques isolés, étant augmentée par celle du globe terrestre, elles sont plus éloignées les unes des autres; elles sont plus dilatées enfin que ne le comporte le seul état de vapeur élastique; elles pèsent moins sur les autres corps, et nous verrons, dans un autre Mémoire, que c'est à ces différences électriques des vapeurs que sont dues les oscillations horaires et accidentelles du baromètre.

40. Le premier effet d'un tel état atmosphérique est de nous placer au centre d'une influence homogène *résineuse* vers la terre, *résineuse* vers les vapeurs qui nous dominent; et nos instruments, qui n'indiquent que des différences, se trouvant plongés dans une enceinte uniforme, obéissent d'autant moins à la tension *résineuse* de la terre que l'atmosphère contient plus de cette vapeur primitive. L'indication de l'électroscope diminuera donc dans le courant de la journée, proportionnellement à la quantité de vapeurs qui s'est dégagée sous les tensions contraires de la terre et de l'espace, et la marche de l'instrument, si d'autres causes ne venaient s'ajouter à ce premier fait, servirait d'indication hygrométrique. M. de Humboldt dit, dans le *Tableau physique des régions équinoxiales*, in-4°, 1807, p. 100 : « Dans les basses régions équinoxiales, depuis la mer jusqu'à 200 mètres, les couches inférieures de l'air sont peu chargées d'électricité; on a de la peine à trouver des signes après 10 heures du matin, même avec l'électromètre de Bennet. Tout le fluide paraît accumulé dans les nuages, ce qui cause de fréquentes explosions électriques, qui sont périodiques, généralement deux heures après la culmination du soleil, au maximum de la chaleur, et quand les marées barométriques sont près de leur minimum. Dans les vallées des grandes rivières, par exemple dans celles de la Madeleine, du Rio-Negro et du Cassiquiaré, les orages sont constam-

ment vers minuit. Entre les 1800 et 2000 mètres, est la hauteur où, dans les Andes, les explosions électriques sont les plus fortes et les plus bruyantes. Les vallées de Caloto et de Popayan sont connues par la fréquence effrayante de ces phénomènes.» Nous citons ce passage pour montrer que dans les régions où les phénomènes électriques sont les plus considérables et les plus nombreux, l'électromètre n'indique rien; mais on comprendra maintenant que ce silence provient de ce que, dans ces régions, il est toujours placé au centre d'une sphère de vapeurs *résineuses*, que la haute température produit chaque jour.

41. Lorsque l'atmosphère est ainsi chargée de vapeurs *résineuses*, on conçoit qu'en s'élevant au-dessus du sol on dégage l'instrument, et que l'opposition de tension doit reparaître, l'influence inférieure reprend sa supériorité *résineuse*, et l'influence supérieure la perd et devient *vitrée*, par opposition. Dans les expériences atmosphériques, la quantité de décimètres ou de mètres qu'il faut élever un électromètre pour avoir une divergence égale, est la mesure des vapeurs résineuses existantes dans l'atmosphère supérieure, et si, dans un temps très-sec, l'élévation de l'électromètre de 1 décimètre suffit pour obtenir une divergence de 5 degrés, et qu'il faille, un autre jour, élever le même instrument de 16 décimètres pour obtenir la même divergence, c'est que l'atmosphère supérieure contient quatre fois plus de cette vapeur électrique. L'influence vitrée de l'espace décroît comme le carré des influences résineuses, qui s'interposent entre nos instruments et lui.

42. L'indication des électromètres dépendant du point de leur équilibration et de la pureté de l'atmosphère, il serait nécessaire de fixer la place de ce point d'équilibre, et d'arrêter une fois pour toutes le moment qu'on devra prendre pour le maximum de tension résineuse du globe. Pour avoir la mesure absolue de la tension terrestre, il faudrait une absence complète de vapeur *résineuse*, c'est-à-dire

qu'il faudrait remonter jusqu'au pôle même, lorsque toutes les vapeurs ont disparu, et mesurer, au solstice d'hiver, la divergence d'un électromètre normal que l'on élèverait de 1 décimètre. Si l'on possédait une expérience ainsi faite, on réglerait tous les autres électromètres sur cet électromètre normal, comme on règle les baromètres sur un baromètre normal. Ce moyen n'étant pas praticable, il faut choisir celui qui l'est le plus pour chaque climat. Ainsi en Russie, à Casan, par exemple, on pourrait prendre un froid de — 25° centigr. durant depuis vingt jours; on pourrait prendre à Berlin un froid de 15° centigrades de la même durée. A Paris, il faudrait profiter d'un hiver qui donnerait dix jours de suite un froid de 10° centigrades par un vent d'est. Les froids rigoureux et longs sont trop rares à Paris pour servir de point de départ; il vaut mieux prendre un froid moindre, mais qui se reproduit plus souvent, sauf à comparer les électromètres avec ceux de Berlin, de Saint-Pétersbourg ou de Casan. On conçoit que plus la température sera basse, moins il y aura de vapeur interposée, et plus on sera près de la mesure de la tension absolue de la terre.

43. Pendant tous ces changements réglés et successifs, les appareils fixes n'indiquent rien, ils ont toujours le temps de se mettre en équilibre. Ces instruments ne parlent que lorsque leur longueur est considérable, que lorsque l'électricité d'influence rayonnant par une surface étendue et à grande courbure, comme sont les fils métalliques, ne laisse dans l'instrument que l'électricité repoussée. Lorsque le fil explorateur est très-long, le rayonnement suffit alors pour produire un courant continu et faire parler les rhéoscopes. Ces instruments, comme les électromètres statiques, n'indiquant que des différences, le courant diminuera aussi en raison des vapeurs *résineuses* que contiendra l'atmosphère dans laquelle il est plongé, et il faudra, par une plus grande élévation, le faire sortir de cette enveloppe ho-

mogène sous le rapport électrique. Il est une autre cause d'indication électrique dont on ne paraît pas assez se défier, c'est l'action chimique de vapeurs sur le fil ou les tiges oxydables qui composent ces appareils. Une barre de fer comme celle d'un paratonnerre, donne un courant chimique continu; un fil de cuivre humide de 20 à 30 mètres, en donne un également. Ces courants sont toujours négatifs de haut en bas, et ils croissent comme l'humidité qui les atteint.

Une autre cause d'erreur est celle qui provient des métaux qui entrent dans la construction du bâtiment. Lorsque les murs et les supports sont un peu humides et qu'ils sont devenus conducteurs, l'oxydation qu'éprouvent ces métaux fournit un courant chimique au conducteur voisin qui le transporte au sol, et il est alors difficile de dire quel sera le sens d'un courant: il dépendra du voisinage mouillé auquel les supports sont attachés. De trois appareils électriques que je possède, il y en a un qui donne constamment un courant chimique, parce qu'il est formé d'une barre de fer et d'une girouette en zinc peinte à l'huile; dans les temps humides, l'aiguille du rhéomètre monte jusqu'à 80°, sans qu'il y ait aucune action électrique de l'atmosphère. Il faut donc bien se garder d'enregistrer de tels résultats comme des produits atmosphériques. Pour plus de sécurité, il ne faut exposer à l'air qu'une houppe de fils de platine, et couvrir le fil conducteur de soie enduite d'un vernis gras, et l'isoler le mieux possible; avec ces précautions, la hauteur de nos monuments ne suffit plus pour obtenir un courant électrique sous un ciel serein, courant qui est toujours résineux de bas en haut dans ces circonstances.

44. Lorsque, par le refroidissement, ces vapeurs *résineuses* se sont condensées et ont formé des nuages opaques, elles ont conservé la quantité d'électricité qu'elles possédaient; mais cette électricité n'est plus disséminée avec l'uniformité primitive qu'elle a dans la vapeur élastique,

qui est éloignée de son point de saturation. Les molécules rassemblées alors en petites sphères ou *vésicules* ne conservent plus l'intégralité de leur tension électrique ; dans ce nouvel état elles possèdent une meilleure conduction, et l'électricité s'y distribue différemment; leur agglomération en petites masses ou flocons nuageux leur donne la périphérie d'un corps, tout en conservant l'individualité des parties constituantes. Il y a donc deux distributions parfaitement distinctes dans les vapeurs opaques, l'électricité qui se porte à la surface des masses, comme elle se porte à la surface des corps; puis celle qui est retenue autour des particules *vésiculaires*, assez isolées les unes des autres pour garder encore une portion de leur tension électrique primitive. Il résulte de cette meilleure conductibilité, que par l'influence résineuse de la terre, le côté inférieur du nuage sera moins chargé de cette même électricité, le côté supérieur en sera plus chargé, et nos instruments parleront mieux sous un nuage opaque que lorsqu'ils étaient renfermés dans la vapeur élastique qui a servi à le former. En raison de son importance, nous insistons et nous revenons sur cette première modification des vapeurs élastiques ; d'abord toutes sont également *résineuses*, et nos instruments, plongés dans leur enceinte, diminuent de plus en plus leur manifestation électrique. Par suite de leur transformation en vapeur opaque, dite vésiculaire, elles se rapprochent des corps conducteurs en formant des masses; une partie de leur électricité est coercée à la périphérie, l'autre reste coercée autour de chaque *vésicule*. Par l'influence de la terre, la portion extérieure de cette électricité est repoussée vers la partie supérieure et rend la partie inférieure moins *résineuse*, ce qui donne à nos instruments la possibilité de manifester une différence de tension électrique. C'est dans ces changements de conductibilité et de distribution électrique qu'il faut chercher la marche inconstante de nos appareils atmosphériques. Lorsque nous appliquerons ces principes à l'ensemble des météores

aqueux, on verra, avec l'aide du baromètre dont la marche sera alors mieux appréciée, que l'on peut en suivre les transformations avec facilité et en rendre la prévision plus abordable.

45. Lorsqu'une nouvelle élévation de température fait repasser ce nuage à l'état de vapeur élastique, les vapeurs supérieures qui s'élèvent sont plus chargées d'électricité *résineuse* que celles qui ont été formées primitivement; en effet, la position intermédiaire du nuage entre le sol et l'espace céleste est très-propre à la distribution inégale de l'électricité *résineuse*, la partie supérieure possède une plus haute tension que la portion inférieure, puisque son électricité *résineuse* est repoussée par l'influence terrestre. Les dernières vapeurs produites seront conséquemment dans un état moins *résineux* que les premières, elles seront *vitrées* par rapport à elles. De cette nouvelle évaporation il résulte des masses de vapeurs élastiques à différentes tensions électriques, les masses supérieures sont plus *résineuses*, les inférieures moins *résineuses*, c'est-à-dire qu'il y a des nuages transparents différemment chargés d'électricité et nageant dans l'atmosphère à des hauteurs diverses. Lorsqu'un abaissement de température condense ces vapéurs transparentes, les masses supérieures forment des nuages *résineux*, les masses inférieures en forment de *vitrés*: les supérieurs, repoussés par la terre, se tiennent à une plus grande élévation que ne le comporte leur pesanteur spécifique; les inférieurs descendent plus bas que ne le veut cette même pesanteur, rapprochés qu'ils sont par l'attraction du globe. Enfin, lorsqu'ils sont superposés, ils s'attirent entre eux, et comme toutes les portions de ces masses sont mobiles et conservent une partie de leur indépendance, leur position et leur forme varient sans cesse, et, suivant la résultante de ces différentes forces en présence, les phénomènes s'accomplissent dans une perpétuelle inconstance.

46. Cette transformation des vapeurs élastiques en va-

peurs opaques et des vapeurs opaques en vapeurs élastiques, se reproduit un très-grand nombre de fois, suivant les circonstances atmosphériques de température, de vent et d'humidité. Ces nuages secondaires, *résineux* dans les régions supérieures et *vitrés* dans les régions inférieures, repassant à l'état de vapeur élastique sous les mêmes influences *vitrées* en haut, *résineuses* en bas, forment des nuages très-chargés d'électricité; la tension *résineuse* des nuages supérieurs en devient plus grande à mesure qu'ils s'élèvent dans l'atmosphère et sont poussés par la répulsion terrestre au-delà du point qui leur est assigné par la gravitation. Ces masses de vapeurs, qui passent une troisième fois à l'état élastique sous les influences contraires de la terre et de l'espace, les premières devenant toujours plus *résineuses*, les autres moins *résineuses*, se reconstituent en nuages opaques au premier refroidissement, pour reproduire la même suite de phénomènes par une succession de condensations et d'évaporations. Les nouveaux produits se chargeant plus énergiquement, si l'on suit une même masse de vapeurs dans la série des nombreuses transformations qui ont lieu pendant une grande partie de l'année, comme celles des *cumuli* pendant la chaleur du jour, pour se reformer pendant la fraîcheur des nuits; ou bien encore, si l'on suit les *cumuli* formés des vapeurs de la journée, et qui vont se dissoudre dans les couches d'air sec du haut de l'atmosphère, on verra que les quantités pondérales doivent diminuer dans cette succession de transformations, que la vapeur se raréfie en s'élevant, dans le même temps qu'elle se charge plus puissamment d'électricité *résineuse*; que chaque transformation en laisse en arrière une quantité qui a reçu en dépôt l'électricité repoussée par l'influence supérieure, et que les portions ascendantes ont une tension qui croît avec le nombre des transformations, tension qu'elles gardent à cause de leur parfait isolement, et dont l'énergie électrique s'augmente jusqu'à une puissance que rien ne peut reproduire

non, ce qui n'influe en aucune manière sur le résultat, et on lance un petit filet d'eau verticalement, de manière qu'il retombe en gouttelettes sur le disque isolé. Dans des jours favorables comme ceux que je viens de citer, il suffit du peu de temps que l'eau met à percourir la courbe de sa projection pour qu'elle retombe chargée d'électricité vitrée. Si l'atmosphère est moins chaude, si l'évaporation est moins rapide, il est rare que ce temps suffise pour donner à l'eau la tension nécessaire. Il faut le concours d'une prompte vaporisation, sous l'influence du sol et de l'espace, pour qu'un temps si court suffise à cette production électrique. Il est évident que, puisque l'eau retombe *vitrée*, c'est que la vapeur qu'elle a fournie était *résineuse*, quoi qu'en ait dit M. Belli (1). Ce n'est point l'atmosphère qui fournit cette électricité, car si l'on fait parcourir le même arc à la tige supérieure d'un électromètre, l'aiguille reviendra à o après s'être déviée pendant l'élévation de la pointe. Dans un jour très-propice, la plaque mouillée suffit au phénomène; l'électroscope donne une légère indication vitrée. Des causes secondaires, telles que l'oxydation qui rend la plaque *résineuse* et l'imperfection de l'isolement pendant l'évaporation, ne permettent pas une manifestation aussi grande que lorsque les gouttes d'eau tombent tout-à-coup avec leurs charges électriques, mais l'une et l'autre expérience ne peuvent laisser aucun doute sur la cause de l'électricité des vapeurs de l'atmosphère.

5o. Il y a une différence notable entre les résultats de la nature et ceux de nos expériences, principalement dans la suite des transformations que nous avons rapportées. Dans la nature, l'espace supérieur vide n'est point un corps, les vapeurs électriques ne vont pas se neutraliser à son contact, elles s'y répandent en gardant toute leur électricité, jusqu'à

---

(1) *Bibl. univ.*, 1836, t. VI, 148.

ce que l'attraction supérieure soit contrebalancée par leur gravité ; l'espace n'est donc pas un réceptacle d'électricité *vitrée*, puisqu'il conserve à la vapeur sa haute tension *résineuse;* il n'est que privé d'une action semblable à celle du globe. Il en est autrement des dernières vapeurs opaques qui passent à l'état élastique et qui sont *vitrées :* si elles ne viennent pas au contact de la terre s'y neutraliser, c'est que leur légèreté spécifique l'emporte sur l'attraction terrestre ; mais lorsqu'elles peuvent s'approcher du sol ou des arbres, elles s'y déchargent et s'y neutralisent complétement ; elles ne gardent plus rien de la tension *vitrée* qu'elles possédaient. On voit que dans ces transformations produites par l'élévation et l'abaissement de température de chaque jour, les vapeurs se divisent de plus en plus en masses électrisées à des degrés différents ; que les plus élevées dans l'atmosphère sont les plus *résineuses* et possèdent la tension la plus grande ; que leur élévation au delà du point assigné par leur pesanteur croît comme le carré de cette tension, soit que l'on considère la répulsion terrestre seule, soit qu'on la considère réunie avec l'attraction supérieure de l'espace.

51. Parmi les nuages intermédiaires, il y en aura de moins *résineux* que le globe : ceux-là seront attirés par la terre et s'en rapprocheront ; il y en aura d'aussi *résineux* que lui : ceux-là n'obéiront qu'à leur pesanteur spécifique ; enfin, il y a ceux qui sont plus *résineux* que le globe, et ceux-là en sont repoussés. Cette répulsion, jointe à la diminution de la gravité moléculaire, les emporte bien au delà des limites qu'ils auraient atteintes, sans cette suite d'influences électriques à mesure des transformations qu'ils subissent.

52. Les vapeurs élastiques répandues dans l'atmosphère ne peuvent suivre les lois ordinaires de leurs forces répulsives ; soumises à l'élément électrique, elles ne sont pas disséminées régulièrement ; l'inégalité de répulsion, suivant que plus ou moins d'électricité aura pu se coercer dans diverses parties,

55. Il reste beaucoup à découvrir sur la distribution de l'électricité dans les vapeurs, et principalement dans le rôle qu'elle joue dans leur condensation, dans leur agglomération et dans leur groupement. Nous nous éloignerions trop des limites d'un Mémoire si nous entrions dans ce sujet, nous le réservons pour un autre travail; nous dirons seulement que nous avons toujours observé que les nuages fortement chargés d'électricité *résineuse* ont une couleur d'un bleu plombé, tandis que ceux qui sont fortement *vitrés* sont blancs et propres à refléter le rouge. Lorsqu'on voit un nuage d'un bleu de plomb en tête et gris en queue, on est certain de trouver des signes *résineux* en avant et *vitrés* en arrière, distribution qui lui est imposée par l'influence d'un amas de nuages *vitrés* qui le précèdent. Les flocons répandus dans l'atmosphère qui se colorent en rouge orangé possèdent une grande tension *vitrée*. Si cet état se présente après des jours pluvieux, c'est un signe d'amélioration, c'est un signe que les vapeurs sont moins près de l'opacité qui précède leur résolution en pluie. C'est le contraire à la suite des beaux jours : cette teinte des vapeurs est un signe de dégénérescence et un commencement de condensation. On sait que plusieurs physiciens admettent un état intermédiaire entre la vapeur élastique pure et la vapeur opaque ; parmi ceux qui partagent cette opinion, nous citerons M. le comte de Maistre (1) et M. le professeur Forbes, d'Édimbourg (2).

56. Lorsqu'on aura bien compris la série des transformations vaporeuses sous l'influence de la température et de l'électricité du globe, lorsqu'on aura vu avec quelle facilité les nuages opaques passent à l'état de nuages transparents, *et vice versa*, toujours en présence de la terre puissamment chargée d'électricité *résineuse* et de l'espace céleste ne

---

(1) *Bibl. univ. Genève*, 1832, vol. LI.

(2) *Phil. mag.*, 1839, vol. XIV, p. 419, et vol. XV, p. 25.

possédant pas la même tension ; lorsqu'on aura fait une seule expérience pour s'assurer avec quelle promptitude la vapeur se produit sous l'influence électrique, alors seulement on comprendra les divers phénomènes qui peuvent résulter de ces masses de vapeurs opaques ou transparentes, chargées toutes à différents degrés d'électricité *résineuse :* les unes possédant des tensions énormes, les autres en possédant de moindres, toutes tendant à s'équilibrer et ne trouvant d'obstacles que dans les distances maintenues par la différence de leur pesanteur. On comprendra que lorsque les nuages supérieurs, transparents ou opaques, descendent vers la terre avec leur puissante tension, ils doivent produire de grandes perturbations atmosphériques, par suite, des attractions et des répulsions énergiques. Lorsqu'on joindra à ces phénomènes ceux de la température qui condensent ou dilatent ces masses, qui les rapprochent ou les écartent, suivant leurs densités propres, on comprendra que des phénomènes électriques peuvent être reproduits à des hauteurs très-diverses, entre ces masses transparentes ou opaques, phénomènes qui varieront avec la conduction des vapeurs ; les unes produisant des décharges instantanées, les autres des échanges de quelque durée, suivant la masse d'électricité de la périphérie et la conductibilité intérieure ; ce n'est que lorsqu'on aura suivi le développement de ces transformations, qu'on leur aura appliqué les lois des influences électriques connues et celles résultant des changements dans la température, que l'on aura des notions sur les phénomènes ignés qu'on aperçoit à des hauteurs si diverses et sous des aspects atmosphériques si différents. Nous reviendrons, dans des Mémoires successifs, sur les sujets que nous venons d'indiquer ; nous les suivrons avec détails, en nous appuyant sur des faits nombreux et sur des expériences positives.

57. Les pluies comme les orages qui suivent ces évaporations sont pour nous de deux sortes, suivant la posi-

tion des nuages : la première est celle qui provient de la condensation des vapeurs inférieures devenues *vitrées* par suite des évaporations successives. Ces vapeurs opaques, attirées par le globe terrestre, forment une couche de brouillard roussâtre, possédant une tension vitrée très-puissante. En s'approchant du sol ces vapeurs perdent peu à peu cette grande tension électrique, soit par rayonnement, soit au contact des corps terrestres sur lesquels elles se déposent sous forme de rosée (1). Si elles sont massées en nuages distincts, elles forment des orages *vitrés* inférieurement, qui se déchargent sur le sol par la foudre ou par de soudaines perturbations locales de l'atmosphère ; à la suite de ces décharges, la pluie tombe pendant quelques instants, quelquefois pendant plusieurs heures, puis le calme reparaît. Ces sortes d'orages sont peu communs et n'ont jamais une grande intensité, ni la pluie une longue durée. La proximité du sol, la densité de l'air et des vapeurs élastiques des couches inférieures, l'agitation de l'air qui sert d'intermédiaire, tout se réunit pour diminuer peu à peu leur tension *vitrée*, ce qui n'a pas lieu pour la seconde espèce d'orage. De plus, les orages *vitrés* n'impressionnent pas désagréablement les corps organisés, ils exagèrent leur état normal ; la tête de l'homme, la cime des plantes, sont plus *résineuses* par influence, mais enfin elles possèdent un état électrique du même ordre que l'état naturel. Après cette perturbation locale, il arrive très-souvent que le beau temps se rétablit jusqu'à ce qu'une surcharge des vapeurs inférieures recommence la même série de phénomènes.

58. Il n'en est pas de même lorsque la résolution des vapeurs est de la seconde sorte, et principalement lorsque ce sont les nuages supérieurs qui se sont abaissés par suite de leur condensation. Les orages que déterminent cet abaisse-

---

(1) Voyez les observations d'Achard dans les *Nouv. Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1780, p. 14 à 23. Il a entrevu une partie de ces faits.

ment des vapeurs supérieures sont toujours très-violents, les pluies sont considérables et souvent de longue durée. Ce n'est plus seulement la couche inférieure, c'est une masse plus ou moins épaisse de vapeurs condensées, descendant des hautes régions, qui se résout en pluie après s'être déchargée de leur puissante tension *résineuse*, soit par les brusques agitations de l'air, soit par la foudre entre les nuages de tensions opposées ou avec le sol. Sous ces orages, le vent est toujours plus violent, plus brusque, plus capricieux que sous les orages vitrés. Après ces décharges, il survient des averses considérables, et très-souvent le temps reste pluvieux jusqu'à ce que l'atmosphère ait perdu sa surabondance de vapeurs, ou que des vents favorables aient porté dans d'autres régions les longues pluies qui suivent l'abaissement des vapeurs supérieures. Pendant ces orages, les êtres organisés ont leur cime dans un état *vitré*, c'est-à-dire au-dessous de l'état normal; cet état, contraire à celui qui nous est naturel, occasionne un malaise très-difficile à définir, et produit des effets fâcheux sur les tempéraments nerveux et sanguins. Dans l'état naturel, ou même lorsqu'il est *résineux* avec exagération, les extrémités supérieures rayonnent leur électricité d'influence, elles forment le pôle *résineux* d'un courant, tandis que, dans l'état contraire, elles en forment le pôle *vitré*. Enfin, si les vapeurs possèdent une haute tension électrique, si elles sont suffisamment rapprochées des plantes pour que l'échange se fasse avec le sol par leur intermédiaire, l'évaporation peut y être accélérée jusqu'à détruire la végétation et roussir les feuilles, comme on le voit à la suite des trombes, des coups de foudre, et même des brouillards secs et roux (1). Il se forme aussi très-souvent des orages *résineux* dans la couche inférieure de l'atmosphère, mais ce sujet est trop étendu pour

(1) *Observations et recherches expérimentales sur les trombes*, § 168 et 178, et page 159.

être traité ici incidemment, nous le réservons pour un travail spécial.

59. Voulant me restreindre dans ce premier Mémoire à l'indication des moyens propres à constater l'influence *résineuse* du globe et ses effets les plus immédiats, j'ai dû passer sous silence les phénomènes qui reconnaissent pour cause les progrès de la température, ceux-là qui sont toujours réguliers et qui ne se manifestent jamais par de brusques écarts. Les alizés, les moussons et les brises sont des témoins de cette régularité de progrès ascendants et descendants. Les vents brusques, instantanés sont des produits de rupture d'équilibre électrique; c'est la prompte attraction et la prompte répulsion de l'air qui cause ces agitations soudaines, servant d'intermédiaires entre les nuages et le sol, pour neutraliser leurs tensions électriques : elles produisent ces bourrasques, ces gyrations aériennes que nous avons décrites dans notre *Traité des Trombes* (1). Dans le *Traité de Météorologie* que je prépare, je réunirai les preuves des faits que j'avance dans ce Mémoire; cependant, ce qui précède pourra faire connaître combien cette nouvelle voie facilite l'interprétation de beaucoup de phénomènes aqueux et ignés inexpliqués jusqu'à présent.

Résumé.

60. 1°. La matière pondérable seule a la puissance de coercer la cause des phénomènes électriques; le phénomène que produit cette coercition est celui qu'on a nommé improprement *électricité résineuse*, et plus improprement encore *électricité négative*. (§ 4 à 36.)

2°. L'espace pur, privé de matière pondérable, ne coerçant pas cette cause d'une manière spéciale, ne peut réagir avec une force égale contre une action *résineuse;* cette négation de réaction *résineuse* se nomme *électricité vitrée*, ou plus improprement encore *électricité positive*. (§ 36.)

---

1) Chapitre II, 1re partie, p. 67.

3°. La terre, comme corps pondérable, possède une tension *résineuse* puissante, et l'espace céleste qui l'environne ne possédant pas cet état, est à l'état *résineux en moins* ou *vitré*. (§§ 14, 36, 40, etc.)

4°. La terre, comme tout globe électrique au milieu d'un espace libre, a sa tension à la surface, et cette tension peut augmenter ou diminuer dans certains points, suivant que les corps placés au-dessus ont une tension moindre ou plus grande, c'est-à-dire suivant que ces corps sont *vitrés* ou *résineux* par rapport à la moyenne électrique du globe.

5°. Tout corps placé à la surface de la terre partage sa tension *résineuse;* cette tension augmente d'autant plus qu'il forme une plus grande saillie dans l'espace. Ainsi les montagnes, les monuments et même les êtres organisés ont des tensions *résineuses* plus fortes que le sol sur lequel ils reposent. (§ 12.)

6°. Lorsqu'on isole un corps, après l'avoir mis en communication avec le sol, il est en équilibre de réaction dans toutes ses parties et suivant l'éloignement de chacune d'elles; les portions inférieures sont moins *résineuses*, les portions supérieures plus *résineuses*. Dans cet état d'équilibre distributif, si ce corps possède des parties mobiles comme les feuilles d'or d'un électromètre, elles n'indiquent aucune action prépondérante. (§ 12.)

7°. Si, sous un ciel sec et serein, on éloigne ce corps ou cet électromètre de la surface du sol, ou d'un corps élevé qui y tient, la réaction du globe n'agissant plus dans les mêmes proportions sur la longueur de la tige isolée, l'électricité *résineuse* s'y répartit différemment; elle augmente vers la partie supérieure, elle diminue vers la partie inférieure, et les feuilles mobiles attachées à cette dernière, s'écartent l'une de l'autre pour se rapprocher des corps tenant au sol, ou possédant la même tension que lui. On nomme *vitrée* cette tension *résineuse en moins* que possèdent alors les feuilles d'or. (§§ 12 et 13.)

8°. Si l'on descend l'électromètre, le premier équilibre est produit, les feuilles sont à zéro. (§§ 12 et 13.)

9°. Si on le descend au-dessous du point d'équilibration, la réaction du globe croissant plus sur la partie supérieure que sur l'inférieure, l'électricité *résineuse* en est repoussée; elle devient dominante dans la portion inférieure, et les feuilles divergent *résineusement*. Ainsi, ce n'est point l'atmosphère qui agit sur l'électromètre, mais la tension *résineuse* de la terre. (§§ 13, 14, 25, 28.)

10°. Pour éviter toute complication dans cette expérience, il faut que l'extrémité supérieure soit terminée par une boule unie, afin d'augmenter les effets d'influence, et d'éviter les rayonnements. Dans cet état, l'électromètre peut rester douze heures exposé à l'air et aux vents sans qu'il manifeste la moindre électricité. (§ 14.)

11°. Puisqu'il n'y a pas de phénomène électrique sans matière pondérable, le rayonnement, entre deux corps différemment électrisés, se fait d'autant mieux que ces corps ou l'un deux se vaporise plus facilement; conséquemment, l'eau à la surface du globe *résineux* se vaporise mieux sous cette influence électrique; les vapeurs emportent une tension *résineuse* égale à celle de la surface du liquide, et elles se répandent dans l'atmosphère suivant leur pesanteur spécifique et leur répulsion, comme corps chargés de la même électricité. (§ 35.)

12°. Les vapeurs ainsi dispersées réagissent de haut en bas sur l'électroscope; elles le placent dans une enceinte *résineuse*, et l'instrument, en s'élevant ou en s'abaissant, n'éprouve plus que de faibles différences de réaction, ou même quelquefois n'en éprouve plus d'appréciables; ce n'est que par une ascension, avec un cerf-volant ou un ballon, que l'extrémité de l'instrument peut sortir de cette enceinte de réactions homogènes. En prenant pour point de départ l'influence obtenue sous un ciel serein par un froid prolongé de 10 degrés au-dessous de zéro, la diminu-

tion de cette influence indiquera le surplus de vapeurs *résineuses* contenues dans l'atmosphère. (§ 13.)

13°. Les appareils fixes de peu d'étendue sont sans utilité dans un temps sec et serein ; ils ne peuvent manifester d'électricité d'influence, puisqu'ils restent au lieu de leur équilibration, et ils ne peuvent rayonner celle retenue sur leurs parois, l'air sec étant un bon isolant. Lorsqu'ils ont des longueurs considérables et qu'ils sont très-élevés, l'étendue du fil supplée à la faiblesse du rayonnement local, l'appareil perd son électricité d'influence et se charge d'électricité permanente. (§ 43.)

14°. Lorsque l'air est un peu humide, le rayonnement en est favorisé et l'on peut obtenir des courants continus avec de moindres longueurs de fil. (§ 43.)

15°. Il ne faut pas confondre ces phénomènes électriques provenant des influences atmosphériques avec ceux que donne l'oxydation des fils conducteurs plongés dans un milieu humide. Cette cause d'erreur a souvent fait attribuer à l'atmosphère ce qui appartenait à une action chimique. (§ 43.)

16°. Lorsque, par un abaissement de température, les vapeurs premières sont condensées, elles forment des nuages opaques, et l'électricité qu'elles ont emportée se distribue suivant leurs groupements et les influences ambiantes. L'influence de la terre rend ces nuages plus *résineux* dans la partie supérieure que dans l'inférieure ; l'électromètre divergera plus alors sous ces vapeurs massées en nuages que lorsqu'elles étaient disséminées également. (§ 44.)

17°. Lorsque la température s'élève et que ces nuages primitifs repassent à l'état de vapeurs élastiques, c'est sous l'influence *résineuse* de la terre au-dessous et sous l'influence *vitrée* au-dessus ; les premières vapeurs qui s'en élèvent sont plus fortement *résineuses*, tandis que les dernières le sont moins ; l'atmosphère contient alors des masses de vapeurs élastiques *résineuses*, et des masses de vapeurs élastiques *vitrées* ; en un mot, il y a des nues transpa-

rentes, les unes chargées d'électricité *résineuse*, les autres chargées d'électricité *vitrée*, et intermédiairement des espaces neutres qui en sont les éclaircies. On peut retrouver les limites de ces nues transparentes au moyen du cerf-volant ou du ballon. (§§ 45, 46, 52, 53.)

18°. La condensation de ces nues transparentes forme des nuages opaques secondaires chargés de leurs électricités respectives; une nouvelle élévation de température reproduit une nouvelle division dans les charges électriques: les premières vapeurs produites sont plus *résineuses* que les précédentes; les dernières le sont moins, elles sont *vitrées* par rapport aux vapeurs supérieures et *résineuses* par rapport aux inférieures. C'est par suite de ces condensations et de ces évaporations successives que les vapeurs supérieures acquièrent des tensions *résineuses* de plus en plus fortes, et que celles près du sol deviennent plus *vitrées*; intermédiairement il y en a à des degrés différents qui sont maintenues séparées par la différence de leur pesanteur spécifique. (§§ *id.*)

19°. A mesure que les vapeurs, par cette suite de transformations, se chargent d'une électricité croissante, leurs molécules se repoussent davantage entre elles; elles sont aussi plus repoussées de la terre ou attirées vers l'espace; elles s'élèvent à des hauteurs bien supérieures à celles qui répondent à leur pesanteur spécifique. Ces nuages opaques ou transparents, chargés à des degrés différents d'électricité résineuse, dont les uns, par rapport à la tension du globe qui sert de norme, sont *résineux*, et les autres *vitrés*; ces nuages, disons-nous, s'équilibrent entre eux lorsqu'ils se rapprochent par suite des condensations que leur font éprouver les abaissements de température et la moindre répulsion terrestre. Lorsqu'il y a d'autres couches de nuages interposées, il se fait des échanges qui varient avec leur mode d'agglomération et leur conductibilité : ces échanges produisent des explosions promptes, si la périphérie des nues contient beaucoup d'électricité libre; ou bien des *explosions*

filées si la conduction est faible, et si la décharge a lieu le long des masses en regard. (§§ 54, 55, 56.)

20°. Une décharge en un point étant suivie d'une équilibration nouvelle, elle en provoque d'autres; c'est ainsi que des météores se succèdent et peuvent devenir nombreux à certaines époques; c'est ainsi que des météores simultanés, en se succédant à de courts intervalles, se font remarquer dans des pays éloignés l'un de l'autre, météores qu'on a souvent pris pour le même, à cause de la presque simultanéité de leur existence.

21°. A la suite de ces équilibrations ou décharges électriques, les vapeurs étant moins repoussées, la gravité reprend son influence; elles s'abaissent, se condensent et se résolvent ultérieurement en pluie. (*Ib.*)

22°. Les pluies provenant des nuages *résineux* sont plus abondantes que celles provenant des nuages *vitrés*; de même les vents sont plus brusques, plus violents, et c'est sous l'influence des masses de nuages *résineux* que naissent les tempêtes et les inondations. (§§ 57 et 58.)

Essai sur le feu grégeois et sur la poudre à canon (1);

PAR M. LUDOVIC LALANNE,
Élève de l'École des chartes.

L'histoire de nos guerres d'Orient au moyen âge présente un point assez curieux, qui, malgré son importance pour l'étude de la science militaire à cette époque, n'a reçu jusqu'ici aucune explication satisfaisante. Nous voulons parler du feu grégeois. Les écrivains modernes qui se sont occupés soit de l'empire byzantin, soit des croisades, ont

(1) Ce travail est le résumé d'un Mémoire beaucoup plus étendu, couronné par l'Académie des Inscriptions en 1840, et inséré dans le tome I du recueil qui a pour titre: *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie royale des Inscriptions et Belles-Lettres.* Ce tome n'a pas encore paru.

déjà maintes fois traité ce sujet, qui, chaque année, donne lieu à quelque Mémoire inséré dans l'un des nombreux journaux militaires publiés en Europe. Néanmoins, on peut affirmer sans crainte que la question n'est pas aujourd'hui plus avancée qu'il y a deux siècles. Comment en aurait-il été autrement ? On se renfermait toujours dans un cercle fort restreint de textes grecs, latins ou français, que l'on accompagnait toujours des mêmes commentaires, et qui, à force d'être soit mal traduits, soit cités de seconde ou de troisième main, étaient devenus à peu près méconnaissables. En outre, plutôt que de s'en rapporter aux historiens byzantins, les premiers et presque les seuls à consulter, on préférait se fier uniquement à certains chroniqueurs des croisades; et ces derniers, pour la plupart moines ignorants et crédules, écrivaient au fond de leurs cloîtres des événements qui, passés loin de leur siècle et de leur pays, ne leur étaient connus que par des relations mensongères. A l'appui de ce que nous avançons, nous nous bornerons à citer un extrait de deux ouvrages, l'un anglais, l'autre français. Voici ce que dit Gibbon, au chap. LII de son *Histoire de la décadence et de la chute de l'empire Romain* :

« De la mixtion de la naphte, du soufre et de la poix qu'on » tire des sapins, qui produisait une fumée épaisse et une » explosion bruyante, sortait une flamme ardente et dura- » ble, qui non-seulement s'élevait sur une ligne perpendi- » culaire, mais qui brûlait avec la même force de côté et par » en bas. Au lieu de l'éteindre, *l'eau la nourrissait et lui* » *donnait de l'activité*..... Le sable, l'urine et le vinaigre, » étaient les seuls moyens de calmer la fureur de cet agent » redoutable. On le versait du haut des remparts avec une » grande chaudière ; on le jetait dans des boulets de pierre » et de fer rougis, ou bien on le lançait sur des traits et des » javelines couverts de lin et d'étoupes fortement imbibées » d'huile inflammable. » (*Traduction de M. Guizot.*)

Lebeau, au tome XIII, p. 103, de son *Histoire du Bas-Empire*, s'exprime ainsi :

« Le feu grégeois *brûlait dans l'eau*.... Il dévorait tout : » ni les pierres ni le fer même ne résistaient à son activité. » Lorsqu'on se servait d'arbalètes ou de balistes, on en » jetait alors une prodigieuse quantité, qui, traversant » l'air avec la splendeur de l'éclair et le bruit du tonnerre,

» embrasait avec une horrible explosion *des bataillons*,
» *des édifices entiers*, *des navires*. »

Ces deux passages résument parfaitement l'opinion que l'on se fait encore généralement du feu grégeois ; et les écrivains plus modernes, comme M. Michaud (*Histoire des Croisades*, t. III, p. 223), M. Michelet (*Histoire de France*, t. II, p. 517), M. Libri (*Rapport à M. de Salvandy sur les travaux du Comité historique des sciences*, décembre 1838), n'ont guère fait que répéter les idées ou même les expressions des auteurs qui les avaient précédés. Tous, sans exception, s'accordent à admettre que la recette de la composition du feu grégeois est perdue, et, outre les effets puissants et terribles qu'ils attribuent à ce projectile, ils lui reconnaissent la propriété d'être inextinguible : trois points sur la fausseté desquels nous espérons ne laisser aucun doute.

La recette du feu grégeois étant regardée comme perdue, on a souvent, et principalement aux époques de guerre, essayé de se remettre en possession d'une arme que des récits trompeurs représentaient comme douée d'une grande puissance. Ainsi, sans parler de plusieurs découvertes fort obscures, lorsqu'en 1807 le potassium et le sodium eurent été obtenus pour la première fois par Davy, comme ces corps, plus légers que l'eau, donnent lieu à une combustion rapide et instantanée quand ils sont abandonnés à eux-mêmes à la surface de ce liquide, on crut un instant que l'on venait de retrouver les ingrédients du feu grégeois, et cette opinion est émise dans plusieurs ouvrages publiés postérieurement. Pour la réfuter, il suffit d'observer qu'elle reposait uniquement sur la croyance à l'inextinguibilité du feu grégeois, croyance dont nous démontrerons bientôt le peu de fondement. Est-il en outre nécessaire d'ajouter que le potassium et le sodium se maintenant à un prix très-élevé (1) par suite des procédés difficiles et dispendieux qu'exige leur préparation, il n'est pas permis de supposer que, même dans le cas improbable où, il y a douze siècles, les Grecs eussent connu ces métaux, ils eussent pu les obtenir par des procédés tellement économiques qu'il leur eût été possible d'en faire l'usage fréquent d'une arme de guerre ?

(1) Le décagramme de chacune de ces deux substances vaut environ 18 à 20 francs.

Pour rétablir les faits dans leur véritable jour, et leur donner le degré de certitude qui leur convient, il suffira, ce à quoi personne n'a songé, de rejeter complétement toutes les idées adoptées et reçues jusqu'à présent, et de reconstituer l'histoire du feu grégeois en ne s'appuyant que sur des documents originaux et dignes de foi, c'est-à-dire sur les historiens grecs du Bas-Empire, et sur les chroniqueurs des croisades qui ont été témoins oculaires des événements qu'ils racontent. C'est en suivant cette marche, la plus simple et la plus logique, que nous croyons être parvenu, non pas à des conjectures vagues et incertaines sur la nature et la composition du feu grégeois, mais bien à des résultats clairs et positifs.

Historique du feu grégeois.

Selon Théophane, P. Diacre, Constantin Porphyrogenète, Cedrène et Zonare, ce fut lors du siége de Constantinople par les Arabes, vers la cinquième année du règne de Constantin III (an de J.-C. 673), que Callinicus, architecte d'Héliopolis, porta aux Grecs le feu grégeois, dont ceux-ci le regardèrent comme inventeur. « Grâce à » cette découverte, ajoutent les mêmes historiens, la flotte » arabe fut incendiée et détruite à Cysique. »

Tel est leur récit succinct de l'origine et du premier emploi du feu grégeois.

Ce projectile, qu'au lieu d'appeler simplement feu grec, nous appelons encore aujourd'hui, comme Joinville, *feu grégeois* (1), a reçu des écrivains byzantins différents noms dont voici les principaux :

Feu maritime, à cause de son emploi sur mer; *feu liquide*, dénomination la plus employée; *feu mède*, *feu d'artifice*, *feu énergique*, etc. Aucune de ces dénominations, comme on le voit, ne fait allusion à la propriété d'être inextinguible ou de brûler dans l'eau.

Emploi et usages du feu grégeois.

On trouve dans une Tactique de l'empereur Léon VI

---

(1) *Grégeois* était un des noms que les Français du moyen âge donnaient aux Grecs.

des détails précieux sur le feu grégeois, détails presque suffisants pour en déterminer la nature. Nous allons citer tous les passages où il en est question, sans nous astreindre à suivre l'ordre du texte.

« Il y a encore beaucoup d'autres moyens de combattre,
» trouvés, soit autrefois, soit de nos jours, par les hommes
» habiles dans l'art militaire. De ce nombre est le feu d'ar-
» tifice qui se lance au moyen de tubes (*dia Siphonôn*), et
» qui, *précédé de tonnerre et de fumée*, consume les vais-
» seaux. »

« On doit toujours, suivant la coutume, avoir à la proue
» des navires un tube revêtu d'airain pour lancer aux en-
» nemis ce feu d'artifice. »

« Des deux derniers rameurs qui sont à la proue, l'un
» doit être le *siphonator*. »

Le service du feu grégeois était donc facile et simple, puisqu'un seul homme y suffisait.

« Qu'on se serve encore de ce feu d'une autre manière,
» au moyen de petits tubes qui se lancent à la main, et que
» les soldats auront derrière leurs boucliers. Ces petits
» tubes, préparés précisément de notre règne, sont appelés
» *tubes de main*. Ils devront être remplis de feu d'artifice
» et lancés au visage des ennemis. »

« Nous recommandons surtout de lancer contre les en-
» nemis des pots pleins de feu d'artifice qui, en se brisant,
» enflammeront aussitôt leurs navires (1). »

Les empereurs grecs sentirent de bonne heure toute l'importance du feu grégeois, et sa préparation fut solennellement mise au rang des secrets d'état par Constantin Porphyrogenète. Ce prince, dans son Traité de l'administration de l'empire, voua à la malédiction du ciel et des hommes quiconque oserait la communiquer aux étrangers. Ses successeurs observèrent fidèlement ses injonctions. Le secret fut scrupuleusement gardé, même lorsque les rois de l'occident implorèrent et obtinrent des empereurs le secours de navires munis du feu grégeois, et il n'échappa aux Grecs que dans les premières années du XIIIme siècle.

Voilà les seuls passages qui, dans cette Tactique, concernent le feu grégeois; ils en établissent trois sortes dis-

---

(1) *Leonis imperatoris Tactica*, cap. XIX, §§ 51, 6, 8, 7; Meursius, *Opp.*, tome VI.

tinctes, dont bientôt nous nous occuperons plus au long. Un chapitre exclusivement consacré à l'art des siéges n'en faisant aucune mention, il est permis de supposer qu'à cette époque, c'est-à-dire vers l'an 900, on ne s'en servait guère que dans les batailles navales.

Les historiens byzantins sont très-sobres de détails sur le feu grégeois, qu'ils se bornent en général à désigner par l'une des dénominations énumérées plus haut. Néanmoins on rencontre encore chez eux quelques textes fort importants.

Ainsi les lignes suivantes de Nicétas Choniates compléteront ce que l'empereur Léon a dit des pots pleins de feu d'artifice.

« On lança, dit-il, sur les maisons des malheureux ha-
» bitant le bord de la mer, le feu liquide qui, dormant
» dans des pots fermés, éclatait subitement en éclairs et
» embrasait les objets qu'il atteignait. »

Enfin voici deux textes de l'Alexiade d'Anne Comnène, qui sont peut-être les plus explicites de tous. L'empereur Alexis étant engagé dans une guerre contre les Pisans, et « sachant, dit-elle, combien ils étaient habiles dans la
» guerre maritime, plaça en avant, sur la proue de chaque
» navire, des têtes d'animaux sauvages avec la gueule
» béante. Il les fit dorer, afin de rendre leur aspect en-
» core plus terrible, et ordonna de préparer le feu qui, au
» moyen de ressorts, devait être lancé contre l'ennemi, à
» travers leurs gueules, de telle sorte que les lions et les
» autres animaux parussent le vomir. » Ce stratagème réussit, et « les barbares furent épouvantés à cause du feu
» lancé, auquel ils n'étaient pas habitués, et qui, *par sa*
» *nature, s'élevant dans les airs,* retombait tantôt en bas,
» tantôt de côté, là où le voulait celui qui le dirigeait. »
Une tempête qui survint acheva de les disperser.

Le second passage est encore plus précis. Lors du siége de Durazzo, par Boémond, en 1106, il y eut entre les Normands et les assiégés un combat souterrain où ceux-ci employèrent le feu grégeois, dont Anne Comnène indique la composition en ces termes (1) : « On rassemble la poix et
» la sève *inconsumable* de quelques arbres verts. On

---

(1) Lib. XIII, page 283.

» broie ce mélange avec du soufre et on l'entasse dans de
» petits tuyaux de roseaux, où il est introduit par un souffle
» violent et continu, comme celui d'un joueur de flûte. En-
» suite il s'enflamme en appliquant le feu à l'extrémité,
» et, *comme un météore brûlant*, tombe sur les objets qui
» lui sont opposés. Les habitants de Durazzo s'étant donc
» servis de ce feu parce qu'ils se trouvaient face à face avec
» les ennemis, leur brûlèrent la barbe et le visage, et
» leur firent ainsi prendre la fuite. »

Nous examinerons plus tard la confiance que mérite la recette d'Anne Comnène ; et nous allons continuer nos citations. Joinville est le seul historien des croisades dont nous aurons à nous occuper. En effet, dans le Mémoire dont ce travail n'est que le résumé, nous croyons, en comparant les récits des historiens arabes et chrétiens, et surtout en nous appuyant sur le silence formel de tous les chroniqueurs témoins oculaires des premières croisades, nous croyons, disons-nous, avoir prouvé de la manière la plus rigoureuse que les Sarrasins n'ont fait pour la première fois usage du feu grégeois qu'en 1218, au siége de Damiette. Nous avons démontré, en outre, que les projectiles incendiaires qualifiés de feu grégeois par des chroniqueurs ignorants et non témoins oculaires, loin d'avoir aucun rapport avec les projectiles décrits par les écrivains byzantins, présentent au contraire l'identité la plus complète avec les feux de guerre employés dans tous les pays, dès l'antiquité la plus reculée, et dont on trouve des descriptions fort détaillées dans Thucydide, Enée le Tacticien, Vegèce, Procope, etc.

Voici le récit de Joinville que l'on cite toujours comme une peinture effrayante des effets du feu grégeois :

« Un soir, dit-il, avint là où nous guiètions les chas-
» chastiaux de nuit, que il (les Sarrasins) nous avièrent un
» engin que l'en appele perrière, ce que il n'avoient en-
» core fait, et mistrent le feu gregoiz en la fonde de l'en-
» gin..... Le premier cop que il getèrent vint entre nos
» deux chas-chastelz, et chaï en la place devant nous que
» l'ost (l'armée) avoit fait pour boucher le fleuve. *Nos es-*
» *teigneurs furent appareillé pour estraindre le feu*.....
» La manière du feu grégois étoit tele, que il venoit bien
» devant aussi gros comme un tonnel de verjus, et la queue
» du feu, qui partoit de li, estoit bien aussi grant comme

» un grant glaive ; il fesoit tele noise au venir que il sem-
» bloit que ce feust la foudre du ciel ; il sembloit un dragon
» qui volast par l'air tant getoit grant clarté que l'on veoit
» parmi l'ost, comme se il feust jour pour la grant foison
» de feu que getoit la grant clarté. Trois fois nous getèrent
» le feu grégois celi soir et le nous lancèrent quatre foiz à
» l'arbalètre à tour..... L'une des fois que il nous ge-
» tèrent, si cheï encoste le chas-chastel que les gens mon-
» seigneur de Courcenay gardoient..... nous saillimes sus
» et alames là..... *et nous esteignimes le feu.* »

Quelques jours après « les Sarrazins amenèrent la per-
» rière de grant jour, ce que il n'avoient encore fet que de
» nuit et getèrent le feu grégois en nos chas-chastiaux....
» dont il avint ainsi que nos deux chastiaux furent
» ars. »

Les Sarrazins lançaient aussi le feu grégeois de différentes manières. « Au darrien (dernier lieu), il amenèrent un
» vilain à pié qui leur geta trois fois feu grégois, l'une des
» fois requeilli Guillaume de Boon *le pot de feu grégois à*
» *sa roelle* (bouclier), *car se il se feust pris a riens sur li,*
» *il eust esté ars.* »

Une autre fois, dans un engagement avec le roi de Sicile, les ennemis « li firent courre sus à leur gent à pié en tel
» manière que ceulz à pié li getoient le feu grégois... Et
» quant le roi (Saint-Louis) oy ce il feri des esperons parmi
» les batailles son frère, l'espée ou poing, et se feri en-
» tre les Turcs si avant que il *li empristrent la colière de*
» *son cheval de feu gréjois.* »

Plus loin : « Ils getèrent le feu gréjois ou (au) hordis
» (palissade) que il y avoient fait faire, et le feu s'i prist de
» légier, car les Templiers y avoient fait mettre grans
» planches de sapin. »

Ce fut dans cette même bataille que « il avint ainsi
» que les Turcs couvrirent monseigneur Guion Malvoisin
» de feu gréjois que à grant peinne le porent esteindre sa
» gent (1). »

On aura sans doute peine à comprendre, après la lecture des passages que nous venons de citer, comment, lorsqu'il était si facile de s'éclairer en remontant aux sources origi-

---

(1) Joinville, *Histoire de Saint-Louis*, 1826, p. 67 et suivantes.

nales, les historiens modernes ont pris, pour ainsi dire, plaisir à s'écarter autant de la vérité. Nous allons réfuter successivement leurs assertions, en commençant par déterminer quels étaient les effets réels du feu grégeois.

Effets réels du feu grégeois.

Les effets produits par le feu grégeois, comme les textes rapportés plus haut en font foi, se bornaient, en réalité à peu de chose. Il est partout représenté comme jouant principalement le rôle d'épouvantail; et il y a loin du projectile, qui, suivant Anne Comnène, *lancé à la barbe des ennemis, et leur brûlant la barbe et le visage, leur faisait prendre la fuite*, à ce feu, qui au dire de Lebeau, *dévorait des bataillons, des édifices entiers*... Le feu grégeois était spécialement destiné à incendier des navires, des tours en bois, objets, du reste, fort combustibles. Il était très-peu redoutable pour les hommes, vérité qui ressort encore plus clairement du récit de Joinville; car on a pu voir, d'après les passages empruntés à ce chroniqueur, que le feu grégeois ne causa d'autre dégât que l'incendie de trois châteaux en bois, et d'une palissade de planches de sapin. Il n'est pas dit une seule fois qu'on doive lui attribuer *une seule mort d'homme*, et bien mieux, *Guillaume de Boon en reçut un pot sur son bouclier, saint Louis en eut la colière de son cheval toute remplie, Guillaume de Malvoisin en fut tout couvert*, sans que Joinville mentionne qu'il en soit résulté le moindre accident pour un quelconque des trois, ce dont, dans le cas contraire, il n'eût certes pas manqué de nous instruire. Ainsi sa relation prouve irrécusablement que les effets du feu grégeois étaient nuls ou à peu près nuls sur les hommes.

Nous devons, de plus, faire une remarque importante. Si le feu grégeois eût été réellement tel que nous le représentent les écrivains modernes, il aurait indubitablement opéré une révolution complète dans l'art de la guerre; or, la Tactique citée plus haut prouve à chaque page, qu'au xe siècle il était loin d'avoir fait abandonner les projectiles même les plus grossiers, en usage de toute antiquité, et qui dénotent l'enfance de la science militaire. Ainsi l'empereur Léon ordonne de lancer sur les navires ennemis de

la poix enflammée, des serpents, des scorpions et autres bêtes venimeuses, « et des pots pleins de chaux vive qui, » en se brisant, répandent une épaisse fumée dont la va- » peur suffoque et enveloppe d'obscurité les ennemis. » Il fallait donc, et nous ne saurions assez insister sur ce point, que le tir du feu grégeois offrît trop peu de précision, trop peu de certitude pour qu'on osât se fier entièrement à lui. Un passage de Luitprand, auquel on n'avait jusqu'ici accordé aucune attention, vient motiver et confirmer pleinement ce que nous avançons. Après avoir raconté que l'empereur Romain II, dans une expédition contre les Russes, fit placer des machines propres à lancer le feu grégeois, non-seulement à la proue, suivant la coutume, mais encore à la poupe et sur les deux côtés du navire, l'historien ajoute : « En présence de l'ennemi, Dieu, voulant honorer de la » victoire ceux qui le prient, apaisa les vents et rendit la » mer calme; *car les circonstances contraires étaient dé-* » *favorables aux Grecs pour lancer le feu.* » Ainsi il est incontestablement établi qu'un grave inconvénient (que personne n'avait songé à signaler) était attaché au feu grégeois, car on ne pouvait s'en servir que lorsque l'atmosphère se trouvait dans un état de calme parfait. Ce caractère remarquable, complétement négligé jusqu'ici, et auquel nous attachons la plus grande importance, sera un de ceux sur lesquels nous nous appuierons plus tard pour reconnaître la nature du feu grégeois.

Le feu grégeois était-il inextinguible?

Nous n'avons pas jusqu'ici rencontré un seul mot qui fît la moindre allusion à la propriété si gratuitement prêtée au feu grégeois d'être inextinguible et de brûler dans l'eau. Dans Joinville, au contraire, il est à chaque instant question de feu grégeois que l'on éteint. Mais comme on pourrait nous objecter que la plupart des chroniqueurs occidentaux affirment que le feu grégeois ne s'éteignait qu'au moyen du vinaigre, du sable ou d'autres bizarres ingrédients, nous allons citer un texte concluant, dont on n'a encore fait aucun usage, et qui pourtant nous semble être bien décisif.

L'historien grec Cinname, parlant d'une chasse donnée à un navire vénitien, s'exprime en ces termes: « Les Grecs

» le poursuivirent jusqu'à Abydos, et s'efforcèrent de le
» brûler en lançant le feu mède; mais les Vénitiens, accou-
» tumés à leurs usages, naviguèrent en toute sécurité, après
» avoir recouvert et entouré leur navire d'étoffes de laine,
» imbibées de vinaigre. Aussi les Grecs s'en retournèrent-
» ils sans avoir pu exécuter leur dessein; car le feu, lancé
» de trop loin, ou ne parvenait pas jusqu'au bâtiment,
» ou, atteignant les étoffes, était repoussé et *s'éteignait en*
» *tombant dans l'eau.* »

Dans ce passage important, il est question de la prétendue propriété que l'on reconnaissait au vinaigre d'éteindre les incendies, et en particulier ceux causés par le feu grégeois. Cette croyance ne reposait sur aucune base solide, car la composition chimique du vinaigre, qui n'est que de l'eau contenant environ $\frac{1}{30}$ de son poids d'acide acétique, ne peut en aucune façon le rendre plus propre que l'eau à éteindre un feu quelconque. Il ne faut pas non plus s'imaginer que ce préjugé doive son origine à l'usage du feu grégeois, car il se retrouve dans un ouvrage d'Énée le Tacticien, qui vivait environ trois cent soixante ans avant Jésus-Christ. Quant à l'inextinguibilité du feu par l'eau, dont il est question fort souvent dans les chroniqueurs des croisades, on n'a pas besoin de recourir au feu grégeois pour l'expliquer; c'est un phénomène qui se reproduit journellement chez nous dans les incendies un peu considérables; l'eau, surtout lorsqu'elle y est appliquée en petite quantité, se décomposant par la chaleur, ne sert qu'à attiser la flamme; et il a dû se renouveler maintes et maintes fois sous le climat brûlant de la Syrie, où les machines et les tours en bois, promptement desséchées par un soleil ardent, offraient une proie facile à l'incendie : mais il faut se garder d'attribuer à la nature même du feu ces résultats, conséquences nécessaires des causes que nous venons d'énumérer. D'ailleurs rien n'est plus aisé que de composer un feu très-difficile à éteindre. L'eau, on le sait, ne peut empêcher la combustion de nos mèches d'artillerie.

Ainsi donc, il est bien prouvé que le feu grégeois ne brûlait pas dans l'eau et n'était pas inextinguible.

Le secret du feu grégeois est-il perdu?

Cette question a toujours été jusqu'à présent résolue

affirmativement ; nous pensons fermement que c'est à tort, et, sans parler même de l'absurdité qu'il y aurait à prétendre qu'un mélange ayant des effets déterminés et connu des Grecs du Bas-Empire, eût pu échapper aux investigations de la chimie moderne, les preuves du contraire ne nous manquent pas. Ainsi, dans le Grec Phrantza ou Phrantzès, historien et témoin oculaire de la prise de Constantinople par Mahomet II, en 1453, on voit, 1° qu'à ce siége on tirait du feu grégeois un autre parti que dans les siècles précédents, puisqu'on s'en servait à faire sauter des mines; 2° qu'il était employé par les Grecs et les Turcs, *concurremment avec l'artillerie*, et que des étrangers, l'un vénitien, l'autre allemand, dirigeaient exclusivement sur ce point la défense des assiégés. Les conséquences de ce dernier fait sont faciles à déduire. Le feu grégeois, connu en Égypte dès 1218, avait dû nécessairement se répandre au loin de contrées en contrées, et des nations de l'Asie et de l'Europe, autres que les Grecs et les Turcs, devaient indubitablement en avoir connaissance à l'époque du siége de Constantinople (1). Peut-on alors supposer qu'un projectile usité depuis 760 ans, que l'artillerie naissante n'avait pu faire oublier, eût disparu tout à coup, sans laisser aucune trace, à une ère de progrès et de civilisation comme le milieu du xve siècle ? Cette hypothèse est inadmissible, surtout quand on réfléchit aux longues années nécessaires pour déraciner chez les peuples l'usage d'une arme à laquelle ils sont habitués (2). Nous dirons donc sans hésiter, en nous appuyant uniquement sur les données historiques : *non, le secret du feu grégeois ne peut être perdu.*

Qu'est-ce que le feu grégeois ?

Notre tâche maintenant devient facile. Comme nous venons de prouver que le secret du feu grégeois ne saurait être perdu, le problème se réduit à chercher :

(1) Froissard, au siècle précédent, en fait mention plus d'une fois ; Cornelius Zanfliet, dans sa Chronique, rapporte qu'il fut employé en Hollande au siége d'une forteresse, en 1420.

(2) Sous François Ier on se servait encore d'arcs, d'arbalètes et de flèches, et, ce qui est plus surprenant, au siége de La Rochelle, en 1627, les Anglais, renommés comme archers au moyen âge, lancèrent des flèches dans le fort de l'île de Rhé. On sait, de plus, que dans un grand nombre de villes de la Picardie, de la Flandre et même de l'île de France, comme Senlis, Creil, etc., le tir à l'arc et à l'arbalète n'a pas cessé d'être en honneur.

1°. Quels sont les projectiles usités parmi nous qui se rapprochent le plus des différentes sortes de feu grégeois ;

2°. Quel est, dans notre pyrotechnie, le mélange susceptible à lui seul de produire à la fois tous les effets attribués au feu grégeois.

Pour résoudre la première question, nous allons, en conservant autant que possible les expressions des historiens grecs, commencer par définir les trois sortes de feu grégeois que nous trouvons mentionnées dans leurs récits.

1°. *Feu lancé au moyen de tubes.* — « C'était un tuyau » de roseau où l'on entassait certaines matières (dont nous » parlerons plus tard). Pour s'en servir, on le plaçait dans » un tube d'airain, et lorsque le feu était mis à l'une de » ses extrémités, alors précédé de tonnerre et de fumée, » par *sa nature*, il s'élevait dans les airs comme un mé- » téore brûlant, et atteignait le but vers lequel on le di- » rigeait. »

De plus son service était simple et facile, puisqu'un seul homme y suffisait. L'état de l'atmosphère avait sur son tir la plus grande influence.

2°. *Tubes de main.* — Leur composition devait être identique avec celle des grands tubes, dont ils ne différaient que par les dimensions. Ils étaient lancés non pas au moyen de tubes d'airain et de machines, mais simplement à la main.

3°. *Pots d'artifice.* — « C'étaient des pots fermés où » dormait le feu qui éclatait subitement en éclairs et em- » brasait les objets qu'il atteignait. »

Occupons-nous d'abord des grands tubes. Si nous prenons le *Dictionnaire d'Artillerie* de l'*Encyclopédie méthodique*, publié en 1822, voici ce que nous trouvons à l'article *fusées* :

« On nomme ainsi les grands et petits artifices renfermés » dans une cartouche..... dont la forme est ordinairement » cylindrique..... Ce qui est remarquable dans les fu- » sées, *c'est la propriété de porter elles-mêmes le principe* » *de leur mouvement.* »

Un ouvrage beaucoup plus récent complète encore cette citation : « Tous ceux, dit-il, qui se sont occupés de fusées » de guerre, ont remarqué dans leur tir une grande irré- » gularité. Un projectile d'une si grande longueur *offre*

» *beaucoup de prise au vent;* comme il n'est animé, à son
» départ, que d'une faible vitesse, sa direction est facile-
» ment dérangée par les influences atmosphériques et par
» l'inégale densité des couches d'air qu'il traverse..... On
» peut obtenir d'heureux résultats dans un temps de calme
» parfait, mais le plus petit dérangement dans l'état de
» l'atmosphère suffit pour en rendre l'usage entièrement
» illusoire..... Il y aurait de l'imprudence à se confier à
» une arme qui peut ainsi devenir inutile au moment même
» où l'on aurait besoin de s'en servir (1). »

Il est impossible de méconnaître l'identité parfaite que présentent les définitions des grands tubes et de la fusée, bien qu'elles soient tirées d'ouvrages composés à sept cents ans d'intervalle. Il n'est pas un seul caractère des grands tubes qui ne puisse s'appliquer à la fusée, et réciproquement. Ce projectile, qui, suivant Anne Comnène, « *par sa nature* s'élevait dans les airs, » c'est bien la fusée dont la propriété fondamentale est de *porter elle-même le principe de son mouvement.* Il y a identité jusque dans les imperfections, puisque, malgré les progrès de la science, l'incertitude du tir de la fusée, incertitude causée par les influences atmosphériques, empêche encore aujourd'hui, comme au IXe siècle, qu'on ne puisse entièrement se confier à cette arme. Un autre caractère de ressemblance, c'est que le service du feu grégeois, comme celui de la fusée de guerre, était très-simple et très-facile. La seule différence, qui est une différence sans valeur, consiste dans la substitution d'une cartouche cylindrique au tuyau de roseau.

L'identité des grands tubes et des fusées de guerre incendiaires étant, nous l'espérons, bien positivement démontrée, nous sommes amené naturellement à conclure, d'après la similitude des effets produits, 1° que les tubes de main, qui ne différaient des grands tubes que par leur dimension, sont nos *petites fusées ordinaires;* 2° que les pots pleins de feu d'artifice sont nos *boîtes d'artifice.*

On serait arrivé plus tôt à notre conclusion, sans la persistance que l'on a mise jusqu'à présent dans la recherche des ingrédients du feu grégeois, à confondre deux choses

---

(1) *État actuel de l'artillerie de campagne en Europe,* par Mazé; 1838, p. 135.

essentiellement distinctes, c'est-à-dire les matières constituant le principe même de la fusée en tant que fusée volante, et les matières rendant incendiaires les fusées volantes, et qui, alors comme de nos jours, étaient placées à l'extrémité du projectile. La confiance illimitée dont a joui la recette donnée par Anne Commène a surtout contribué à induire en erreur; or cette recette, dans laquelle entraient la poix, le soufre et la sève d'arbres verts, devient complétement insignifiante si l'on prétend y reconnaître les substances formant l'essence même de la fusée; mais elle n'offre plus, au contraire, qu'un mélange raisonnable et pouvant servir, lorsqu'on y voit la désignation des substances incendiaires qui en étaient le complément indispensable. Ce sont ces matières, déjà liquides comme le naphte, ou rendues liquides par la chaleur, comme la poix, le bitume, le soufre, etc., qui expliquent de la manière la plus simple et la plus satisfaisante les noms de *feu liquide*, de *feu mède* (c'était presque uniquement de la Médie que l'on tirait le naphte), de *feu mou*, de *feu sulfureux*, donnés au feu grégeois. On a d'ailleurs attaché à tort une trop grande importance à ces expressions, qui ne se rencontrent pas dans les écrivains en état, comme les empereurs Constantin Porphyrogenète et Léon, de parler en connaissance de cause. Elles doivent leur origine au vulgaire, et l'on sait combien, en fait de science, ses dénominations sont fausses et trompeuses. La poudre à canon forme la base de la composition des grandes et des petites fusées, et des boîtes d'artifice; elle peut, par conséquent, produire à elle seule les trois sortes de feux grégeois. Mais on peut se demander si quelqu'autre mélange ne pourrait pas donner les mêmes résultats.

Pour résoudre cette question, comme nous savons que le mélange produisant le feu grégeois doit, entre autres propriétés, avoir celle de détoner, il suffit d'examiner les différents mélanges détonants qui nous sont connus, en partant de ce point, que personne ne songera certainement à nous contester, savoir : que la chimie étant de nos jours un peu plus avancée qu'elle ne l'a jamais été chez les Grecs du Bas-Empire, doit pouvoir facilement retrouver un mélange dont les effets sont nettement précisés et définis.

Les mélanges ou composés susceptibles d'explosion peuvent être gazeux, liquides ou solides. Il est inutile de cher-

cher si les deux premières catégories (1) ont pu fournir à la composition du feu grégeois : une hypothèse de ce genre ne soutiendrait pas la discussion. Les composés fulminants solides sont beaucoup mieux connus; mais cette propriété de fulminer s'oppose précisément à ce qu'ils soient employés à lancer des projectiles. Leur explosion étant instantanée, agit sur le tube destiné à lancer le projectile aussi promptement que sur le projectile lui-même, et fait voler ce tube en éclats ou l'altère en très-peu de temps. La poudre à canon, au contraire, seule, ne s'enflamme pas instantanément. La combinaison des divers éléments qui la constituent occasionne un dégagement de gaz qui a lieu successivement, et qui, comparable à l'effet d'un ressort qui se détend, agit sur le projectile et non plus sur le tube dans lequel celui-ci est renfermé.

Ainsi, d'un côté, les trois sortes de feux grégeois se retrouvent dans trois effets de la poudre à canon, et ne se retrouvent que là; de l'autre, la poudre à canon est l'unique mélange qui puisse à lui seul produire chacun de ces mêmes effets; il nous est donc, par cette double raison, permis de conclure de la manière la plus rigoureuse, que la composition du feu grégeois et celle de la poudre à canon sont identiques.

Origine de la poudre à canon.

Nous sommes, pour compléter ce travail, amené naturellement à traiter l'origine de la poudre à canon, question fort obscure et fort controversée. Les Romains connaissaient une poudre d'artifice dont ils se servaient dans leurs représentations théâtrales ; quelques vers de Claudien (2) ne peuvent laisser aucun doute à cet égard. Un écrivain grec du IVme siècle, Jules l'Africain, contient, au septième livre de

---

(1) En effet, parmi les mélanges gazeux sont, 1° le mélange d'oxygène et d'hydrogène, qui détone, soit lorsqu'on y met le feu, soit lorsqu'on y fait passer l'étincelle électrique; 2° le mélange de chlore et d'hydrogène, qui détone quand il est exposé aux rayons solaires.

La classe des liquides fulminants est fort peu connue, à cause des dangers qu'offre leur étude. Mais aucun de ces composés liquides ou gazeux ne pourrait reproduire un seul des effets du feu grégeois autre que celui de la détonation.

(2) *De Fl. Mallii Theodori consulatu*, vers 325-331.

ses *Kestoi*, un passage remarquable où il fait mention d'un mélange qui se *meut de lui-même*, et qu'on ne doit pas, de peur d'incendie, exposer au soleil passant au méridien, mais conserver dans une boîte soigneusement fermée. Pourtant, à notre avis, ce n'est pas de ce côté qu'il faut faire remonter l'origine de la poudre de guerre.

On trouve au tome VIII, p. 331, des *Mémoires des missionnaires de Pékin*, une lettre écrite de cette ville en 1778, par le P. Amyot, lettre dans laquelle ce missionnaire traduit un manuscrit chinois qu'il avait sous les yeux. D'après ce manuscrit, tous les effets de la poudre étaient, plusieurs siècles avant J.-C., incontestablement connus en Chine, où, dès le commencement de notre ère, l'artillerie avait pris les plus grands développements. A cette dernière époque, les Chinois avaient déjà de nombreuses machines de guerre, comme *le tonnerre de la terre*, la *ruche d'abeilles*, le *feu dévorant*, etc., et enfin le *globe contenant le feu du ciel*. Le P. Amyot ajoute que « les effets attribués à » ce feu du ciel rappellent l'idée qu'on se fait communé- » ment du feu grégeois. On s'en servait plusieurs siècles » avant notre ère. » Tout en regardant comme un peu exagérée cette antiquité si reculée que, par amour-propre national, les Chinois assignent à l'usage de leurs procédés dans les arts, néanmoins il est incontestable que les effets les plus simples de la poudre, comme les feux d'artifice, les fusées, etc., étaient connus chez eux dès les premiers siècles de l'ère chrétienne. Or, on sait que de nombreux documents établissent les rapports les plus fréquents entre l'Empire romain et les Chinois, qui, au VIIme siècle, faisaient encore un commerce actif dans l'Inde et sur les bords de la mer Rouge; et ce fut par cette voie, suivant toute probabilité, que Callinique a reçu le feu grégeois.

Ici nous devons prévenir une objection. On pourra s'étonner de ce que les Grecs, en possession de la poudre comme arme de guerre, depuis le VIIe siècle, n'aient pas su à la longue en tirer un parti plus avantageux que celui de la fusée. Ce fait n'a rien qui doive surprendre : le secret de la préparation du feu grégeois n'était chez eux confié qu'à un très-petit nombre d'individus, et ce n'est pas ainsi que les découvertes se perfectionnent. Si, depuis la première apparition de la poudre dans l'Occident il a fallu au moins deux

siècles, avec le secours de toutes les nations jeunes et intelligentes de l'Europe, pour que l'artillerie commençât seulement à jouer un rôle digne de l'avenir qui lui était réservé, on comprendra facilement quels obstacles invincibles s'opposaient à son progrès et à son développement chez les Grecs du Bas-Empire, dont l'état de décrépitude et d'abâtardissement se révèle à chaque page de leur histoire.

La poudre à canon se trouve mentionnée pour la première fois, avec un des noms qu'elle a encore aujourd'hui, dans un ouvrage arabe sur les machines de guerre, ouvrage dont l'auteur vivait en Égypte vers 1249, c'est-à-dire précisément à l'époque de la croisade de saint Louis dans ces contrées. Voici la traduction littérale de ce passage, qui nous a été donnée par le savant orientaliste, M. Reinaud : « La poudre (El-baroud) rampe en *scorpions;* ils s'allu» ment, s'enflamment et éclatent là où ils sont poussés; » ils s'étendent comme s'ils étaient un nuage; ils mugisssent » comme si c'était le tonnerre; ils s'embrasent comme un » incendie, et réduisent tout en cendres (1). »

Cette description, fort ampoulée du reste, d'un projectile incendiaire dont la poudre formait la composition, coïncide de la manière la plus évidente avec la description du feu grégeois, telle que nous l'ont laissée les écrivains byzantins et Joinville. Elle vient donc confirmer pleinement tout ce que nous avons avancé plus haut, sur la nature et la composition du feu grégeois.

D'Égypte la poudre dut suivre la route qui lui était naturellement tracée par les conquêtes arabes, c'est-à-dire la côte d'Afrique, d'où elle ne tarda pas à passer en Espagne. Là nous la voyons figurer, en 1257, au siége de Niébla (2). Il en est encore fait mention dans un poëme arabe sur les machines de guerre, dont l'auteur vivait en 1272.

Plusieurs années avant cette dernière date, Roger Bacon avait, dans deux de ses ouvrages (3), parlé à différentes reprises de la poudre, dont il décrit, en les exagérant toutefois, les résultats qu'on pourrait en obtenir. Il tire ses preu-

(1) Ce projectile était probablement appelé *scorpion* à cause de sa forme. De même chez nous, des noms de reptiles, comme *serpenteau, couleuvrine*, etc., servirent à désigner les premières pièces d'artifice et d'artillerie.

(2) J.-A. Conde, *Historia de la dominacion de los Arabes en Espana,* t. III, cap. VIII. Cette histoire est uniquement composée de morceaux traduits de l'arabe.

(3) *Opus majus,* p. 474. De secretis operibus artis et naturæ, cap. VI et X.

ves des effets produits par le pétard, « ce jouet d'enfant, dit-
» il, usité dans plusieurs parties du monde.» Néanmoins la composition de la poudre devait être connue seulement de quelques adeptes, car il ne la donne que sous le voile de l'anagramme.

Enfin nous devons dire un mot du célèbre Traité de Marcus Græcus : *Liber ignium ad comburendos hostes*, dont il existe deux manuscrits à la Bibliothèque royale : le plus ancien est du XIVe siècle. On ignore à quelle époque a vécu l'auteur, car il est impossible d'admettre une assertion émise par Dutens dans ses *Origines des Découvertes attribuées aux modernes*, et qui, depuis, a été répétée dans un grand nombre d'ouvrages. Il prétend que Marcus Græcus vivait avant le IXe siècle, parce qu'il trouve, dit-il, son nom cité dans le médecin arabe Mesué. Or, dans ce dernier, il y a seulement *et dicit Græcus*, c'est-à-dire Hippocrate. Quoi qu'il en soit, ce Traité, très-certainement traduit du grec, renferme une trentaine de recettes plus insignifiantes et plus absurdes les unes que les autres: telles sont celles du feu grégeois et des *feux trouvés par Aristote et devant durer neuf ans*. Mais il y a en deux, et une surtout, qui donnent la composition de la poudre ; et ce sont précisément les recettes pour la fabrication de la fusée volante et du pétard, fabrication décrite de la manière la plus exacte et la plus minutieuse. Ce fait remarquable vient donc encore à l'appui de cette conclusion qui ressort évidemment de nos recherches, *que la fusée a été nécessairement le premier emploi de la poudre comme arme de guerre*, résultat facile à expliquer. L'artillerie, dans son développement lent et tardif, a parcouru la phase de tâtonnements et d'essais que doivent, à leur début, parcourir toutes les sciences humaines. La fusée, c'est-à-dire le *tir incertain*, a commencé par régner sans partage sous le nom de feu grégeois, jusqu'à l'invention du *tir certain*, c'est-à-dire des bouches à feu ; et dès que celles-ci eurent atteint un degré suffisant de perfection, alors elle tomba en discrédit vers la seconde moitié du XVe siècle, et fut reléguée chez les peuples qui en étaient, pour l'art militaire, à peu près au même point que les Grecs du Bas-Empire. Ainsi l'usage s'en perpétua très-longtemps chez les Barbaresques. Dans les guerres de Tippoo-Saëb contre les Anglais, elle tint presque uniquement lieu d'artillerie

aux Indiens qui s'en servaient avec une grande habileté, ce qui donna à leurs ennemis l'idée de la réintroduire en Europe. Puis, aujourd'hui, grâce à des améliorations, suites inévitables de longues années d'études et de guerres, on la voit, sous le nom de *fusée à la Congrève*, chercher à reprendre un rang que peut-être les progrès incessants de la science lui feront perdre une seconde fois.

C'est encore un auteur arabe qui fait le premier mention du canon, employé au siége de Baza par le roi de Grenade, en 1323. Cette arme pénétra bientôt en France, où des comptes de dépenses de 1338 et de 1345 nous la montrent usitée à cette époque. Les Anglais s'en servirent à la bataille de Créci, en 1346; le récit de Villani, mort en 1348, ne pouvant laisser aucun doute à ce sujet. Il est à remarquer que la France est, après l'Espagne, le pays d'Europe où la poudre se retrouve le plus anciennement.

Pour terminer, voici quelques dates relatives à l'usage de la poudre dans les autres pays de l'Occident :

L'Italie ne possède pas de textes authentiques où il en soit parlé antérieurement au dialogue *Gaudium et Ratio* écrit par Pétrarque, de 1358 à 1360, ni aux actes de l'année 1359, publiés par Fantuzzi (*Monumenti Ravennati*, tome V). En 1360, le consistoire de Lubeck fut incendié par la négligence de ceux qui préparaient la poudre pour les *bombardes*. Il est question de canons dans la Chronique thuringienne de J. Rothe, à l'année 1365. En 1372 le sénat d'Augsbourg fit fondre vingt canons; et enfin une charte de la même année fait connaître la condamnation à mort d'un bourgeois de Ripa qui avait porté aux ennemis de la ville deux sacs pleins de soufre et de salpêtre pour leurs machines.

On voit donc combien se trompent les historiens qui veulent voir dans un certain moine allemand, Berthold Schwartz, l'inventeur de la poudre à canon, ou qui prétendent que les Vénitiens auraient été les premiers à s'en servir au siége de Chioggia, en 1380.

Outre le rétablissement de quelques faits jusqu'ici méconnus ou dénaturés, et que nous espérons avoir exposés dans leur véritable jour, ce travail peut encore montrer quelle mesure de doute et de critique l'historien doit apporter sans cesse jusque dans l'examen des moindres détails, sous peine d'occasionner des méprises pareilles à celles que

nous avons eues à relever ici. On a pu reconnaître à chaque page la vérité de ces paroles prononcées, il y a vingt-trois siècles, par le plus grand historien de la Grèce, par Thucydide :

« Les hommes reçoivent indifféremment les uns des au-
» tres ce qu'ils entendent dire sur les événements passés,
» même sur ceux de leur propre pays...... tant pour la plu-
» part, dans leur indolence à rechercher la vérité, tant ils
» aiment à adopter sans examen tout ce qui se présente
» à eux ! »

Recherches cristallographiques ;

PAR M. DE LA PROVOSTAYE.

(Suite.)

Oxalates.

La composition chimique des oxalates peut être regardée comme parfaitement connue, puisqu'elle a été établie par de nombreuses recherches, et dernièrement encore par celles de M. Graham. D'après cet habile chimiste, l'oxalate neutre, le bioxalate et le quadroxalate de potasse ont la même composition que les oxalates d'ammoniaque au même degré de saturation. Les déterminations suivantes prouvent que les deux oxalates neutres et les deux bioxalates ne sont pas isomorphes. Cependant, il était permis de le présumer, d'après l'isomorphisme ordinaire des sels d'ammoniaque et de potasse.

Acide oxalique.

L'acide oxalique cristallise en prismes rectangulaires obliques. Tantôt ces prismes sont fort allongés dans le sens horizontal, tantôt, au contraire, les pans sont presque effacés par la prédominance des faces *d*. (Voyez *Pl. IV, fig.* 1.)

Angles mesurés.		Calculés.
d : d adjacent et situé derrière.	116°52′	
d : b	117° 2′	117° 4′
d : a		118°46′
a : T	129°20′	
a : b	127°16′	
b : T face adjacente	103°24′	
n : n'	145°24′	145°20′
n : d	140°19′	140°19′
n' : d	149°	149°

Notation des faces.

$d = \infty P$
$b = + P\infty$
$a = - P\infty$
$n = (P\infty)$
$T = oP$

Valeurs des axes.

$a : b : c = 1,969 : 1 : 0,590$

Angle des deux axes a et b.

$\gamma = 73°48'$.

Je dois à l'obligeance de M. Péligot d'avoir pu mesurer de l'acide oxalique provenant de la décomposition de l'éther oxalique.

Les cristaux étaient de grandes dimensions, quelques-uns avaient jusqu'à trois centimètres de longueur. Je n'ai pas trouvé de différence appréciable entre les angles de cet acide et de l'acide commun. Les faces T prédominent le plus souvent, et sur quelques cristaux les faces a sont à peine visibles. J'ai trouvé les faces n sur des cristaux d'acide oxalique qui probablement avaient cristallisé dans l'alcool.

Oxalate neutre d'ammoniaque.

L'oxalate neutre d'ammoniaque cristallise dans le système rhombique (prisme droit rect.). On l'a représenté *fig.* 2, 3.

Angles mesurés.		Calculés.
b : o	149°	148°58′
n : b =	143°26′	
n : o =	151°30′ environ.	
M : M =		76°10′
M : h =		128° 5′

Notation des faces.

$b = o P$
$M = \infty P$
$h = \infty \check{P} \infty$
$n = 2 \check{P} \infty$
$o = \frac{1}{2} P$

Valeurs des axes.

$$a : b : c = 0,3711 : 1 : 0,7837.$$

On ne rencontre à chaque sommet que deux des 4 faces de *o*. Il y a donc là une sorte d'hémiédrie.

L'une des faces de $\frac{1}{2}$P et la face adjacente de $2\,\check{P}\infty$ sont ordinairement de plus grandes dimensions que les faces postérieures situées au même sommet. De plus les cristaux sont assez souvent aplatis, et alors les deux faces de ∞P, dont les arêtes supérieures et inférieures sont intactes, disparaissent. La base oP prend la forme d'un losange entouré de 4 petites facettes.

Bioxalate d'ammoniaque.

Le bioxalate d'ammoniaque a été préparé en prenant deux parties égales d'acide oxalique, neutralisant exactement la première par de l'ammoniaque et ajoutant ensuite la seconde.

Les cristaux appartiennent au système rhombique (prism. rect. droit). On les a représentés *fig.* 4.

Je ferai remarquer, cependant, qu'on trouve assez souvent les arêtes entre *n* et M tronquées par les faces d'un octaèdre *o*, et les arêtes entre *b* et T tronquées par les faces d'un prisme horizontal *k*. Ces faces sont toujours très-petites.

Angles mesurés.		Calculés.
$b : n =$	150°47′	
$T : M =$	155°37′	
$M : h =$	114°23′	
$b : h =$	90°	
$b : T =$	90°	
$n : h =$	119°13′	
$b : k =$	129° 8′—2′	129° 1′
$o : n =$	151° $\frac{1}{2}$ à 152°	151°42
$o : b =$	140° $\frac{1}{2}$ environ.	140°13′

Notation des faces.

$$M = \infty P \qquad k = \bar{P}\infty$$
$$h = \infty\check{P}\infty$$
$$T = \infty\bar{P}\infty$$
$$n = \check{P}\infty$$
$$o = \check{P}2$$

Valeurs des axes.

$$a : b : c = 0,5593 : 1 : 0,4533.$$

Quadroxalate d'ammoniaque.

Il cristallise exactement sous la même forme que le quadroxalate de potasse. La différence des angles est constamment très-faible. (Voir le *quadroxalate de potasse.*)

Oxalate neutre de potasse.

L'oxalate neutre de potasse cristallise dans le système monoklinoédrique (prism. rectang. obliq.) Ses faces sont souvent tourmentées. Elles présentent assez fréquemment des concavités, des convexités, et même l'un et l'autre défaut, par conséquent des inflexions. On comprendra dès lors comment il peut y avoir des différences considérables pour certaines faces entre le calcul et l'observation, *fig.* 5.

	Angles mesurés.	Calculés.
$h : m =$	130°35′	
$h : n =$	148°20′	
$m : b =$	118°40′	118°30′
$n : b' =$	142°10′	142°46′
$r : b' =$	126°10′	126°10′
$o : b =$		106°54′
$o : r =$	127°10′	126°55′
$o : h =$	113°25′	113°20′
$r : h =$	129° envir.	129°14′

	Observé.	Calculé.
$o : r'$ face contiguë	= 117°35′	117°32′
$m : o$	= 127°30′	127°31′
$n : r$	= 138° 0′	138° 0′

Notation des faces.

$o = + P$
$r = - P$
$h = \infty P\infty$
$m = + P\infty$
$n = - P\infty$
$b = 0 P$

Angle des axes.

$\gamma = 69°5'$.

Valeur des axes.

$a : b : c = 1,1572 : 1 : 0,6748$.

Souvent les cristaux s'allongent beaucoup dans un sens, et les faces analogues ne conservent pas les mêmes dimensions. Dans quelques cas, les faces o et r à gauche sont vingt ou

trente fois plus allongées que les faces *o* et *r* à droite ; alors le cristal pourrait être pris pour un prisme *o*, *r*, *b'*, *o'*, *r'*, *b*, dont le sommet serait modifié par les facettes *n*, *h*, *m*, *o*, *r* (*fig.* 6).

Bioxalate de potasse.

Le bioxalate de potasse a été préparé en prenant deux parties égales d'acide oxalique, neutralisant exactement l'une d'elles avec du carbonate de potasse bien pur et ajoutant la seconde partie.

On l'obtient cristallisé soit par refroidissement, soit par une seule évaporation ; dans ce dernier cas les cristaux sont d'une parfaite transparence et d'un grand éclat. Quand ils sont très-minces, ils ressemblent à des lamelles découpées en losange *fig.* 7. Sa forme appartient très-probablement au système rhombique. Cependant je ne saurais affirmer qu'elle ne doit pas être rangée dans le système monoklinoédrique.

Angles mesurés.	Calculés.
$M : T = 103°38'$	
$h : T = 90°$	
$n : T = 90°$	
$h : n = 133°26'$	$133°30'$
$M : n = 132°\ 0'$	
$n : p = 130°35'$	$130°33'$
$n : o = 149°50'$ envir.	$149°42'$
$M : p = 127°50'$	$127°53'$

Axes.

$$a : b : c = 0,9494 : 1 : 4,123.$$

Notation des faces.

$M = P\infty$	$n = \bar{P}\infty$
$h = \infty\bar{P}\infty$	$o = P\frac{2}{7}$
$T = \infty\check{P}\infty$	$p = P\frac{1}{7}$

Ou bien encore :

Notation des faces.

$$M = \infty P\tfrac{2}{7}$$
$$o = P$$
$$p = P\tfrac{1}{2}.$$

Axes.

$$a : b : c = 0,9494 : 1 : 1,18.$$

$G : g =$	$158°30'$ envir.	$158°21'$
$g : T =$		$141°$
$B : N =$	$148°10'$	
$N : T =$	$127°55'$	
$N : n =$	$162°35'$ envir.	$162°29'$
$T : n =$	$145°20'$	$145°26'$
$B : \varepsilon =$	$147°30'$ envir.	$147°46'$
$\varepsilon : \mu =$	$158°15'$	$158°14'$
$\mu : U =$	$136°40'$	
$\varepsilon : T =$	$107°$	$107°\ 1'$
$\varepsilon : N =$	$145°30'$	
$\varepsilon : G =$	$124°55'$	
$\varepsilon : \partial =$	$148°35'$	
$n : \partial =$	$142°57'$	
$\mu : N =$	$131°26'$	
$\mu : T =$	$111°50'$	
$\mu : \partial =$	$159°50'$	$159°50'$
$T : \partial =$	$132°$	$132°\ 1'$
$B : \partial =$		$120°39'$
$B : \nu =$	$125°24'$	$125°17'$
$\nu : h =$		$131°54'$
$\varpi : T =$	$101°40'$ gross.	$102°\ 5'$
$B : \varpi =$	$137°40'$ envir.	$138°\ 7'$

Zones.

Appartiennent à la même zone :

1°. Les 5 faces ν, V, h, U, T;
2°. Les 4 faces ν, μ, δ, T;
3°. Les 3 faces μ, N, V;
4°. Les 3 faces ν, G, U;
5°. Les 3 faces h, μ, ϖ;
6°. Les 4 faces ν, ε, N, ν;
7°. Les 3 faces ϖ, G, ν;
8°. Les 4 faces U, δ, N, ϖ;
9°. Les 3 faces μ, n, ν;
10°. Les 3 faces δ, n, V;
11°. Les 3 faces G, ε, δ;
12°. Les 4 faces B, ε, μ, U;
13°. Les 4 faces ϖ, B, ν, V;
14°. Les 6 faces T, n, N, B, G, g.

On déduit de là pour les faces la notation suivante :

$B = 0P$	$\mu = P'$
$U = \infty P'_{,}$	$\nu = {}'P$
$V = \infty{}_{,}{}'P$	$\varepsilon = \frac{1}{2}P'$
$h = \infty\bar{P}\infty$	$\delta = P'\frac{1}{3}$
$T = \infty\check{P}\infty$	$\nu = \infty{}_{,}{}'P\frac{1}{8}$
$N = 2{}_{,}P'\infty$	$\varpi = {}_{,}P$
$n = 4{}_{,}P'\infty$	
$G = 2{}'P_{,}\infty$	
$g = 4{}_{,}P_{,}\infty$	

Axes.

$$a : b : c = 2,10044 : 3,2555 : 1.$$

L'axe a est vertical; l'axe c est dirigé vers l'observateur; l'axe b est dirigé de gauche à droite.

Angles des plans coordonnés.

$$A = 95^{\circ}2', \qquad B = 80^{\circ}7', \qquad C = 96^{\circ}5'.$$

Angles des axes.

$$\alpha = 96^{\circ}12', \qquad \beta = 79^{\circ}29', \qquad \gamma = 97^{\circ}5'.$$

Le cristal a été représenté dans les deux *figures* 8 et 9.

Dans la première, pour éviter la complication, on n'a dessiné que la partie antérieure.

La *fig.* 9 se rapporte au même cristal, qu'on a fait tourner de 180° autour de l'axe vertical.

Dans un prochain travail, je ferai connaître la forme de quelques oxalates doubles.

Lettre de M. DE MARIGNAC, *professeur de chimie, à Messieurs les rédacteurs des* Annales.

Dans un article récemment publié par M. Liebig et dirigé contre M. Dumas, je lis cette phrase : « Comme pendant le » semestre d'hiver de 1840-1841, il se trouvait parmi mes » auditeurs, un jeune chimiste (M. Marignac, de Genève), » qui m'avait été recommandé par M. Dumas lui-même et » que ce jeune homme retourna à Paris, à la fin de fé- » vrier 1841, j'avais tout lieu de croire que mes vues n'é- » taient pas restées inconnues aux chimistes français et par- » ticulièrement à M. Dumas. »

M. Liebig ayant appris qu'on avait pu voir dans cette Note un reproche contre moi, m'écrivit (le 28 avril 1842), pour me déclarer qu'il n'avait jamais eu la pensée de m'en adresser aucun. « Vous n'étiez, me dit-il, nullement tenu » de garder le silence sur les vues que j'avais exposées dans » mon cours; au contraire, il m'était agréable de les voir » portées à la connaissance des autres chimistes. »

Si je n'ai à me disculper d'aucune accusation pour mon propre compte, je regarde néanmoins comme mon devoir de déclarer formellement la vérité; car, en cette occasion, mon silence même pourrait être considéré comme une preuve à l'appui de la supposition de M. Liebig.

Dans l'hiver de 1840-1841, au retour d'un voyage que j'avais fait en Allemagne, je profitai de l'offre bienveillante que me fit M. Liebig, et je passai trois mois à Giessen. Au moment où j'y arrivai, je ne m'étais jamais occupé de chimie organique, mon ignorance de cette science était complète, et ce fut là que j'en fis les premières études. Les leçons que professait alors M. Liebig, sur divers points de physiologie, m'intéressaient vivement; mais, comme jusqu'à ce

moment je ne les avais nullement étudiés, il m'était impossible de discerner les découvertes nouvelles pour la science. L'enseignement entier en était nouveau pour moi, il m'était impossible de le comparer avec l'état des connaissances que l'on possédait auparavant.

Lorsque j'arrivai à Paris, au milieu de mars, je vis plusieurs fois M. Dumas; il travaillait alors à ses expériences sur l'analyse de l'air et sur la composition de l'eau; rien ne me fit soupçonner qu'il s'occupât d'aucune question de chimie organique ou de physiologie. Jamais je n'eus l'idée de lui exposer les théories que j'avais entendu professer à M. Liebig, sur ces questions. De tout ce que j'avais vu et appris à Giessen, je ne lui parlai que d'une seule chose qui me paraissait devoir l'intéresser; c'était des expériences que faisaient MM. Liebig et Redtenbacher sur le poids atomique du carbone. Retenu par mes occupations à la manufacture de Sèvres, je ne pouvais assister au cours de M. Dumas, et ce ne fut que lorsque sa leçon de statique chimique eut été publiée que j'aperçus une grande ressemblance entre les vues de ces deux savants. Alors seulement, je le déclare formellement, j'en parlai à M. Dumas, je lui dis que j'avais entendu professer les mêmes opinions à M. Liebig sur les phénomènes de la nutrition et de la respiration et sur les causes de la chaleur animale. Je me souviens qu'alors M. Dumas parut surpris, puis il me dit : « Je suis bien aise » que vous ne m'en ayez pas parlé plus tôt, car je n'aurais » pas osé publier ma dernière leçon, dans la crainte que » M. Liebig ne vous accusât de m'en avoir communiqué les » éléments. » Je ne pensais pas à ce moment que cette prédiction fût si bien fondée.

Telle est la vérité entière sur les faits dans lesquels j'aurais pu jouer un rôle. Je ne voudrais pas que les relations que j'eus successivement avec M. Liebig et avec M. Dumas pussent servir de base à une accusation qui se trouve ainsi sans fondement. Mon silence aurait pu être faussement interprété : il était de mon devoir de repousser toute insinuation pareille.

Genève, le 13 mai 1842.

CH. DE MARIGNAC.

Recherches sur le volume spécifique;

PAR M. HERMANN KOPP.

(Communiqué par l'auteur.)

1. Dans le LXXVe tome de ces *Annales*, j'ai publié quelques considérations sur le volume spécifique ou atomique des corps isomorphes. Dans le présent Mémoire, je vais communiquer la suite de ces recherches, en m'occupant de plusieurs problèmes du plus haut intérêt pour la science. Je vais commencer par la *théorie sur la constitution des combinaisons solides ou liquides d'après les volumes*.

2. M. Schroeder, dans le L^e tome des *Annales de M. Poggendorff*, a essayé le premier de développer cette belle théorie. Il a été le premier à chercher à déterminer la composition des combinaisons solides ou liquides d'après les volumes des parties constituantes; il a fait aussi une découverte de grande importance, laquelle a servi de base à la partie suivante de ce Mémoire, et dont je parlerai encore plus amplement (8). Mais, je n'ai pas pu trouver suffisantes les raisons que M. Schroeder a données pour établir sa théorie; j'ai trouvé trop d'arbitraire dans ses hypothèses, et surtout dans le choix des observations citées pour justifier ses vues théoriques.

3. Je ferai voir plus tard (5) qu'à présent encore toute théorie sur la constitution des combinaisons d'après les volumes des parties constituantes, ne peut pas être démontrée. Mais quand on veut considérer en général les densités des combinaisons, se faire une idée de leur origine et essayer d'en tirer des conclusions, une théorie vraisemblable et qui n'est réfutée par aucun fait bien constaté, doit être regardée comme très-utile.

4. Avant d'expliquer la densité des combinaisons, et de démontrer de quelle manière on peut se figurer l'origine d'un volume spécifique d'une substance composée, donnons d'abord une table contenant les volumes spécifiques des corps simples, auxquels j'ai ajouté le cyanogène. Je nomme *volume spécifique primitif* le volume spécifique résultant de l'observation directe de la densité.

SUBSTANCES.		POIDS atomique.	VOLUME spécifique primitif	DENSITÉ calculée	DENSITÉ OBSERVÉE.
Antimoine.	Sb	806	120	6,72	6,70 Karsten; 6,6 Breithaupt; 6,85 Muschenbroeck
Argent....	Ag	1352	130	10,4	10,4 Karsten.
Arsenic...	As	470	80	5,87	5,70, 5,96 Guibourt; 5,62 Karsten; 5,67 Herapath.
Bismuth...	Bi	1330	135	9,85	9,88 Thenard; 9,83 Herapath; 9,65 Karsten.
Brome....	Br	489	160	3,06	2,99 Loewig; 2,97 Balard.
Cadmium.	Cd	697	81	8,60	8,66 Herapath; 8,63 Karsten, Kopp; 8,60 Stromeyer.
Chlore....	Cl	221	160	1,38	1,33 Faraday.
Chrome...	Cr	352	69	5,10	5,10 Thomson.
Cobalt....	Co	369	44	8,39	8,49 Brunner; 8,51 Berzélius; 8,71 Lampadius.
Cuivre....	Cu	396	44	9,00	8,96 Berzélius; 9,00 Muschenbroek; 8,72 Karsten.
Cyanogène.	Cy	165	160	1,03	Environ 0,9 Faraday.
Etain.....	Sn	735	101	7,28	7,28 Herapath; 7,29 Kupffer, Karsten.
Fer.......	[illegible]	339	44	7,70	7,6, 7,8 Broling; 7,79 Karsten.
Iode.......	I	789	160	4,93	4,95 Gay-Lussac.
Iridium...	Ir	1233	57	21,6	19,5 Mohs; 23,5 Breithaupt.
Manganèse.	Mn	346	44	7,86	8,03 Bachmann; 8,01 John.
Mercure...	Hg	1266	93	13,6	13,6 [illegible], Cavallo.
Molybdène.	Mo	599	69	8,68	8,62, 8,64 Bucholz.
Nickel....	[illegible]	370	44	8,41	8,40 Tourte; 8,38 Tupputi; 8,60 Brunner.
Or........	Au	1243	65	19,1	19,26 Brisson.
Osmium...	Os	1244	57	21,8	Natif: 19,5 (?) Thenard.
Palladium.	Pd	666	57	11,7	11,3 Wollaston; 12,1 Lowry.
Phosphore.	P	196	111	1,77	1,77 Berzélius.
Platine....	[illegible]	1233	57	21,6	21,0 Borda; 21,5 Berzélius; 23,5 Cloud.
Plomb.....	Pb	1294	114	11,35	11,33 Kupffer; 11,39 Karsten; 11,35 Herapath.
Potassium.	K	490	583	0,84	0,86 Gay-Lussac et Thenard; 0,87 Sementini.
Rhodium..	R	651	57	11,4	11,0 Wollaston; 11,2 Cloud.
Sélénium..	[illegible]	495	115	4,30	4,30, 4,32 Berzélius; 4,31 Boullay.
Sodium....	Na	291	292	0,99	0,97
Soufre....	S	201	101	1,99	1,99, [illegible]
Titane....	T	304	5	5,33	5,3
Tungstène.	W	1183	69	17,1	17,2 17,4 Bucholz.
Zinc......	[illegible]	403	58	6,95	6,92 Karsten; 6,86, 7,21 Berzélius.

Les nombres donnés comme les volumes spécifiques primitifs des corps simples sont pour la plupart les résultats moyens des observations directes. Outre cela, les suppositions suivantes m'ont encore guidé dans cette détermination.

Certaines substances analogues partagent le même volume spécifique :

Le brome, le chlore, le cyanogène et l'iode;

Le chrome, le molybdène et le tungstène;

Le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse et le nickel;

L'iridium, l'osmium, le palladium, le platine et le rhodium.

Il y a des substances analogues où le volume spécifique de l'une est le double de celui de l'autre.

Le volume spécifique de l'argent est le double de celui de l'or;

Le volume spécifique du potassium est le double de celui du sodium.

Ces suppositions me paraissent être justifiées par les observations.

5. Figurons-nous maintenant une combinaison, laquelle est composée de deux parties constituantes. Soient A et B les poids atomiques de ces dernières, a et b les densités observées; $\alpha = \frac{A}{a}$ et $\beta = \frac{B}{b}$ seront les volumes spécifiques primitifs des parties constituantes.

Soit c la densité de la combinaison; le poids atomique en est $A+B$; désignons le volume spécifique de la combinaison par $\gamma = \frac{A+B}{c}$.

Pour la plupart des combinaisons, l'expérience ne donne pas $\gamma = \alpha + \beta$. On aurait $\gamma = \alpha + \beta$, si la formation de la combinaison n'était accompagnée ni de contraction ni de dilatation, ce qui ne se trouve presque jamais. Par cela nous savons que les deux parties constituantes ne sont pas entrées en combinaison sans varier de volume spécifique; souvent nous ne savons pas dès l'abord si cette variation du volume spécifique a eu lieu pour une partie constituante seulement ou pour toutes les deux; nous ne le savons pas si le volume spécifique de la combinaison est plus grand que le volume spécifique primitif de chacune des parties constituantes ($\gamma > \alpha$ et $\gamma > \beta$). Mais nous savons positivement qu'une

partie constituante ne peut pas être entrée avec son volume spécifique primitif dans une combinaison, si le volume spécifique de la dernière est plus petit que celui de la première ($\gamma < \alpha$ ou $\gamma < \beta$).

Dans ces deux cas, il faut donc reconnaître la possibilité que le volume spécifique d'une partie constituante ait varié par la formation d'une combinaison. Comme nous ne trouvons pas $\gamma = \alpha + \beta$, mettons $\gamma = \alpha_1 + \beta_1$, où α_1 et β_1 sont les volumes spécifiques inconnus qui appartiennent aux parties constituantes entrées en combinaison. Cependant il reste possible que $\alpha_1 = \alpha$, ou $\beta_1 = \beta$, excepté dans le cas spécial que nous venons de désigner.

Ainsi nous avons *deux* nombres inconnus, α_1 et β_1, et pourtant nous n'avons que la seule équation $\gamma = \alpha_1 + \beta_1$. Le problème est donc indéterminé; la solution ne peut pas être obtenue avec évidence, et on ne peut pas même l'essayer, s'il ne s'agit que d'une seule combinaison isolée:

6. Ce n'est plus le même cas, si nous considérons des classes entières de combinaisons analogues. Pour celles-ci, nous pouvons nous former de leur constitution d'après les volumes, une idée qui jouit d'une remarquable vraisemblance. C'est donc pour ces classes de combinaisons analogues que je veux ici développer les lois.

Dans une classe de combinaisons analogues nous distinguons deux sortes de parties constituantes; la *partie constituante commune* et les *parties constituantes correspondantes*.

Nous cherchons des lois pour la constitution des volumes spécifiques de ces combinaisons analogues; nous cherchons à y trouver une règle, c'est-à-dire que nous cherchons à arriver à un même résultat dans toutes ces combinaisons, en nous servant dans chacune d'elles des mêmes procédés, des mêmes considérations.

7. L'idée qui nous conduit ici en général pour trouver les lois les plus vraisemblables, c'est d'employer le moins possible de *suppositions*, et le plus possible de *faits*. La vraisemblance d'une théorie est proportionnée à sa simplicité, et la simplicité d'une théorie est le rapport entre le nombre des faits expliqués par elle et le nombre des suppositions qu'elle exige. Nous sommes donc obligés de supposer aussi rarement que possible que le volume spécifique primitif d'une partie constituante ait varié par la formation d'une

combinaison ; nous devons de plus supposer aussi rarement que possible des volumes spécifiques différents pour la même partie constituante dans différentes combinaisons, si une supposition d'un volume spécifique distinct pour cette partie constituante est inévitable. Autant que possible il faut donc admettre des suppositions constantes, et ne pas varier les hypothèses dans les différents cas.

8. Une partie constituante peut entrer dans une combinaison, sans qu'aucune variation de son volume spécifique soit nécessaire, toutes les fois que le volume spécifique de la combinaison est plus grand que celui de la partie constituante dans l'état isolé (5). Le plus simple consiste donc à chercher quels sont les résultats que l'on obtient en supposant que l'une des parties constituantes soit entrée dans la combinaison avec son volume spécifique primitif.

M. Schroeder a découvert que l'on obtient souvent le même reste comme volume spécifique cherché de la partie constituante commune, en soustrayant du volume spécifique des combinaisons le volume spécifique primitif des parties constituantes correspondantes.

Par exemple, les volumes spécifiques observés de CdO, CuO, HgO, PbO, ZnO surpassent tous du même nombre les volumes spécifiques primitifs de Cd, Cu, Hg, Pb, Zn.

Ainsi, en admettant que dans de telles combinaisons analogues les parties constituantes correspondantes sont contenues avec leur volume spécifique primitif, il suffit d'une seule supposition pour le volume spécifique de la partie constituante commune, pour expliquer la formation du volume spécifique de toutes ces combinaisons.

9. En soustrayant du volume spécifique de plusieurs combinaisons analogues, le volume spécifique primitif du métal contenu, on arrive presque toujours au même reste (qui doit être considéré comme volume spécifique de la partie constituante commune), si le métal contenu dans la combinaison est un des métaux antimoine, argent, bismuth, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, étain, fer, manganèse, mercure, molybdène, nickel, or, platine, plomb, titane, tungstène, zinc. Ce qui me porte à supposer *que ces métaux entrent toujours en combinaison sans altération du volume spécifique primitif.* Par cela, en même temps, on apprend quel nombre on doit supposer comme volume spécifique pour la partie constituante commune

contenue dans des combinaisons analogues de ces métaux.

Au contraire, dans les combinaisons d'autres métaux (barium, calcium, magnésium, potassium, sodium, strontium, etc.), que l'on a aussi depuis longtemps distingués des précédents, on ne peut nullement admettre que le métal y soit contenu avec son volume spécifique primitif; car celui-ci est autant qu'on le sait toujours plus grand que le volume spécifique de la combinaison (5). Pour déterminer quel est le volume spécifique que l'on doit supposer pour ces métaux entrés en combinaison, le plus simple consiste à supposer le volume spécifique de la partie constituante commune le même dans les combinaisons des métaux antimoine, argent, etc., que dans les combinaisons des métaux barium, potassium, etc.; de supposer, de plus, *que le volume spécifique adopté hypothétiquement pour un de ces derniers métaux est le même dans toutes les combinaisons analogues de ce métal.*

C'est ainsi que j'ai déterminé la constitution du volume spécifique pour les combinaisons les mieux étudiées. Ces considérations, qui m'ont guidé dans ces recherches et que je ne puis ici qu'indiquer, se trouvent plus amplement développées dans le petit ouvrage cité plus haut, et il faut y renvoyer pour une connaissance plus spéciale. Dans le suivant, je ne considérerai que peu de classes de combinaisons analogues, mais j'étudierai celles-ci aussi complétement que possible, sans omettre ni aucune combinaison étudiée, ni aucune donnée expérimentale qui me soit connue. Je commencerai le développement de ces idées sur la constitution des corps solides ou fluides d'après les volumes, en démontrant la constitution des sels, parce qu'ainsi nous pourrons considérer plusieurs classes de combinaisons analogues. Dans cette démonstration, je prendrai pour base la théorie des hydracides, avancée d'abord par Davy, défendue par Dulong et plus récemment par M. Liebig; je donnerai plus tard (19) les raisons qui me font adopter cette théorie.

10. Admettons les suppositions suivantes :

Tout métal est contenu dans les sels qu'il peut former, avec le même volume atomique, savoir :

Quelques-uns, antimoine, argent..., zinc (9), avec leurs volumes spécifiques primitifs, tels qu'ils ont été donnés plus haut (4);

Quelques-uns, barium, potassium, etc. (9), avec un autre volume spécifique que le primitif ; nous supposons pour ces métaux contenus dans des sels, les volumes spécifiques suivants :

Ammonium	est contenu dans ses sels avec	le volume spécifique	Am = 218
Barium	*idem*	*idem*	Ba = 143
Calcium	*idem*	*idem*	Ca = 60
Magnésium	*idem*	*idem*	Mg = 40
Potassium	*idem*	*idem*	K = 234
Sodium	*idem*	*idem*	Na = 130
Strontium	*idem*	*idem*	Sr = 108

Passons à la constitution des sels en détail.

11. Pour expliquer la densité des *carbonates*, nous supposons que le radical CO_2 entre dans ses combinaisons avec le volume spécifique 151.

En combinant cette supposition aux volumes spécifiques des métaux contenus dans des sels, tels que nous venons de les déterminer, nous obtenons la constitution du volume spécifique des carbonates, et l'on arrive aux densités calculées suivantes :

CARBONATES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Argent.....	1728	$Ag+CO_2$	130+151 =281	6,15	6,08 Karsten.
Cadmium...	1073	$Cd+CO_2$	81+151 =232	4,63	4,42 Herapath; 4,49 Karsten.
Fer........	715	$Fe+CO_2$	44+151 =195	3,67	3,83 Mohs; 3,87 Naumann.
Manganèse .	722	$Mn+CO_2$	44+151 =195	3,70	3,55, 3,59 Mohs.
Plomb	1670	$Pb+CO_2$	114+151 =265	6,30	6,43 Karsten; 6,47 Breithaupt.
Zinc.......	779	$Zn+CO_2$	58+151 =209	3,73	4,44 Mohs; 4,4, 4,5 Naumann.
Baryte......	1233	$Ba+CO_2$	143+151 =294	4,19	4,30 Karsten; 4,24 Breithaupt; 4,30 Mohs.
Chaux	632	$Ca+CO_2$	60+151 =211	3,00	Arragonite 3,00 Breithaupt; 2,93 Mohs. Spath calcaire 2,70 Karsten; 2,72 Beudant.
Magnésie...	534	$Mg+CO_2$	40+151 =191	2,80	2,81 Breithaupt; 3,00, 3,11 Mohs; 2,88, 2,97 Naum.
Potasse.....	866	$K+CO_2$	234+151 =385	2,25	2,26 Karsten.
Soude......	667	$Na+CO_2$	130+151 =281	2,37	2,47 Karsten.
Strontiane..	923	$Sr+CO_2$	108+151 =259	3,56	3,60 Mohs; 3,62 Karsten.
Dolomite...	1166	$\{Mg+CO_2$; $Ca+CO_2\}$	$\{40+151$; $60+151\}$ =402	2,90	2,88 Mohs.
Mésiline....	1250	$\{Mg+CO_2$; $Se+CO_3\}$	$\{40+151$; $44+151\}$ =386	3,24	3,35 Mohs.

Le calcul s'accorde si bien avec les observations, que la supposition faite pour le volume spécifique de CO_2 paraît justifiée. Seulement, dans le carbonate de zinc, la densité calculée est si différente de celle qui a été observée, que des fautes d'observation n'en peuvent pas être la cause. Je ne veux à présent que faire remarquer ce cas, qui paraît indiquer la nécessité d'une seconde supposition pour le volume spécifique de CO_2. Je parlerai plus tard (16) des cas semblables, où différentes suppositions du même volume spécifique sont nécessaires pour la même partie constituante.

12. Pour les *nitrates*, nous supposons le volume spécifique du radical $N_2O_6=358$; cette supposition explique la densité de tous les nitrates qui ont été examinés.

NITRATES.	POIDS atomique.	FORMUL		DENSITÉ OBSERVÉE.
Argent.......	2129	Ag + N		4,36 Karsten.
Plomb........	2071	Pb + N		4,40 Karsten; 4,77 Breithaupt; 4,34 Kopp.
Ammoniaque.	1004	Am + N		1,74 Kopp.
Baryte........	1634	Ba + N		3,19 Karsten.
Potasse	1267	K + N		2,10 Karsten; 2,06 Kopp
Soude........	1068	Na + N		2,19 Marx; 2,20 Kopp; 2,26 Karsten.
Strontiane ...	1324	Sr + N		2,89 Karsten.

13. Le densité de plusieurs *sulfates*]
le radical le vol
Voici les résultats calculés d'après cette
parés aux

La volum ical SO_4
soit 2 donc bien j la densité de quelques autres sulfates ne peut pas être expliquée au moyen de cette supposition, à moins que nous ne

voulions altérer les suppositions faites pour le volume spécifique des métaux (10). Le principe de faire aussi peu de suppositions que possible, porte à croire qu'il y a deux modifications de sulfates, qui se distinguent par une constitution différente d'après les volumes (16). Dans la première de ces modifications, le radical SO_4 est contenu avec le volume spécifique 236; les sulfates qui appartiennent à cette modification ont été désignés dans la précédente table. Dans la seconde modification que nous allons considérer, le radical SO_4 est contenu avec le volume spécifique 186. Dans cette modification se trouvent les sulfates suivants :

SULFATES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Plomb.......	1895	$Pb + SO_4$	114+186=300	6,32	6,30 Mohs ; 6,17 Karsten.
Baryte..	1458	$Ba + SO_4$	143+186=329	4,43	4,45 Mohs ; 4,20 Karsten.
Potasse......	1091	$K + SO_4$	234+186=420	2,60	2,62 Karsten ; 2,66 Kopp.
Strontiane....	1148	$Sr + SO_4$	108+186=294	3,90	3,95 Breithaupt ; 3,59 Karsten.

Le calcul s'accorde parfaitement bien avec les observations.

14. Parlons encore de quelques classes de sels à radical composé.

Pour les *chromates*, il faut supposer le volume spécifique de $CrO_4 = 228$; pour les *tungstates*, celui de $WO_4 = 244$.

CHROMATES ou TUNGSTATES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Plomb.......	2046	$Pb + CrO_4$	114+228=342	5,98	5,95 Breithaupt ; 6,00 Mohs.
Potasse......	1241	$K + CrO_4$	234+228=462	2,69	2,64 Karsten ; 2,70 Kopp.
Plomb.......	2877	$Pb + WO_4$	114+244=358	8,04	8,0 Gmel. ; 8,1 Leonhard.
Chaux.......	1839	$Ca + WO_4$	60+244=304	6,05	6,04 Karsten ; 6,03 Meissner.

Je n'ai pas fait attention au minéral nommé wolfram, que l'on regardait comme le tungstate de fer, M. le comte Schaffgotsch ayant démontré que la composition de ce minéral est tout autre.

15. Quant aux sels dits haloïdes ou à radical simple, je ne veux parler ici que des *chlorides*, qui seuls ont été examinés avec quelque certitude. Nous sommes encore conduits à supposer qu'il y a deux modifications différentes de chlorides.

L'une de ces modifications, où nous supposons le radical Cl_2 contenu avec le volume spécifique 196, embrasse les chlorides suivants :

CHLORIDES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Argent	1794	Ag + Cl_2	130+196=326	5,50	5,50, 5,57 Karsten ; 5,55 Boullay ; 5,13 Herapath.
Plomb.......	1736	Pb + Cl_2	114+196=310	5,60	5,68, 5,80 Karsten ; 5,24, 5,34 Monro.
Baryte.......	1299	Ba + Cl_2	143+196=339	3,83	3,86 Boullay ; 3,70 Karst.
Soude........	733	Na + Cl_2	130+196=326	2,25	2,26 Mohs ; 2,15 Kopp ; 2,08 Karsten.

L'autre modification, où nous supposons le radical Cl_2 contenu avec le volume spécifique 245, embrasse les chlorides suivants :

CHLORIDES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Cuivre.......	1234	$2 Cu + Cl_2$	88+245=333	3,70	3,68 Karsten.
Mercure.....	1708	$Hg + Cl_2$	93+245=338	5,05	5,14 Gmelin; 5,42 Boullay; 5,40 Karsten.
	2974	$2 Hg + Cl_2$	186+245=431	6,90	6,99 Karsten; 6,71 Herapath; 7,14 Boullay
Ammonium..	669	$Am + Cl_2$	218+245=463	1,44	1,45 Wattson; 1,50 Kopp; 1,53 Mohs.
Calcium......	698	$Ca + Cl_2$	60+245=305	2,29	2,21, 2,27 Boullay; 1,92 Karsten.
Potassium ...	932	$K + Cl_2$	234+245=479	1,94	1,94 Kopp; 1,92 Karsten.
Strontium....	989	$Sr + Cl_2$	108+245=353	2,80	2,80 Karsten.

Dans les traités de chimie, on trouve rapportée la densité du chloride d'étain = 2,28, mais ce nombre n'est pas garanti par le nom de l'observateur. Je fais mention pourtant de ce corps, parce qu'aucune des suppositions faites précédemment ne peut servir pour en expliquer la densité.

16. Voilà donc expliquée la densité d'à peu près tous les sels bien connus quant à cette qualité, au moyen de fort peu de suppositions. Reste à démontrer plus exactement l'hypothèse de la cause des modifications différentes, à laquelle on est conduit par le principe de la plus simple explication. Je suis occupé dans ce moment à essayer la preuve par l'expérience directe, et je reviendrai une autre fois sur ce sujet. L'existence de modifications différentes se fait connaître par le dimorphisme, par l'altération de la solubilité, par la différence des densités, etc.; je me contente, quant à présent, d'ajouter que la transition de la modification où l'une des parties constituantes est plus condensée, dans l'autre modification, où elle se trouve moins condensée, se manifeste aussi par la décrépitation (arragonite chauffée); que le contraire paraît être la cause de l'apparition de lumière observée si souvent (durant la cristallisation des

corps qui, auparavant, avaient été faits amorphes, etc.).

17. Considérons maintenant la constitution des volumes spécifiques *des oxydes*. Nous pouvons, à présent encore, nous occuper seulement des oxydes des métaux que nous supposons contenus dans leurs combinaisons avec leur volume spécifique primitif (9, 10). Pour qu'une conclusion sur la constitution des autres métaux soit permise, il faudrait connaître la densité des combinaisons de ces métaux évidemment analogues aux oxydes, ce qui n'est pas le cas.

Nous pouvons nous expliquer la densité de beaucoup d'oxydes, en supposant le volume spécifique de l'oxygène contenu O=32.

OXYDES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Antimoine ...	1913	2Sb + 3O	240 +96=336	5,69	5,78 Boullay; 5,57 Mohs.
Bismuth......	2960	2Bi + 3O	270 +96=366	8,09	8,17 Karst.; 8,21 Herap.; 8,45 Royer et Dum.
Cadmium	797	Cd + O	81 +32=113	7,05	6,95 Karsten.
Cobalt.......	1038	2Co + 3O	88 +96=184	5,64	5,60 Boullay; 5,32 Herap.
Cuivre.......	496	Cu + O	44 +32= 76	6,53	6,43 Karst.; 6,13 Boullay; 6,40 Herapath.
Étain........	835	Sn + O	101 +32=133	6,28	6,67 Herapath.
Fer..........	978	2Fe + 3O	88 +96=184	5,31	5,23 Boullay; 5,25 Mohs.
Manganèse...	446	Mn + O	44 +32= 76	5,87	4,73 Herapath.
Mercure......	1366	Hg + O	93 +32=125	10,9	11,0 Boullay; 11,1 Herap.; 11,2 Karsten.
Molybdène ...	799	Mo + 2O	69 +64=133	6,01	5,67 Bucholz.
Plomb.	1394	Pb + O	114 +32=146	9,55	9,50 Boull.; 9,28 Herap.; 9,21 Karsten.
	1494	Pb + 2O	114 +64=178	8,40	8,90 Herap.; 8,92 Karst.
	2889	2Pb + 3O	228 +96=324	8,91	8,94 Muschenbroek; 8,60 Karst.; 9,20 Boullay.
Titane.......	504	Ti + 2O	57 +64=121	4,16	4,18 Klaproth; 4,20, 4,25 Breithaupt.
Zinc.........	503	Zn + O	58 +32= 90	5,48	5,43 Mohs; 5,60 Boullay; 5,73 Karsten.
Ilmenite.....	942	{Fe, Ti} + 3O	{44, 57} +96=197	4,78	4,73, 4,79 Breithaupt; 4,75, 4,78 Kupffer.

Dans la table précédente, j'ai ajouté aux nombreux exemples où le calcul est parfaitement confirmé par l'expérience, quelques cas où les observations, pour la plupart faites il y a longtemps et bien douteuses, ne s'accordent pas avec le calcul (protoxyde d'étain et de manganèse, oxyde de molybdène et peroxyde de plomb). Mais je n'ai pas voulu omettre les cas où la théorie paraît différer des observations.

D'autres oxydes exigent que l'on suppose le volume spécifique de l'oxygène y contenu O = 16 :

OXYDES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Antimoine...	1006	Sb + 2O	120 + 32 = 154	6,53	6,53 Boullay; 6,70 Karst.
Étain........	935	Sn + 2O	101 + 32 = 133	7,03	6,96 Mohs; 6,90 Boullay; 6,64 Herapath.
Chrome......	1003	2Cr + 3O	138 + 48 = 186	5,39	5,21 Wöhler.

Il y a aussi une troisième modification d'oxydes, qui contient l'oxygène avec le volume spécifique O = 64. Une classe d'oxydes fort bien caractérisée (2Cu, O; 2Hg, O; Ag, O) appartient à cette modification :

OXYDES.	POIDS atomique.	FORMULE.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Argent.......	1452	Ag + O	130 + 64 = 194	7,48	7,14 Herap.; 7,25 Boull.; 8,26 Karsten.
Cuivre.......	892	2Cu + O	88 + 64 = 152	5,87	5,75 Karst., Royer et Dumas; 6,05 Herapath.
Mercure......	2632	2Hg + O	186 + 64 = 250	10,05	10,69 Herap.; 8,95 Karst.
Molybdène...	899	Mo + 3O	69 + 192 = 261	3,44	3,46 Bergman, Thomps.; 3,49 Berzélius.
Tungstène...	1483	W + 3O	69 + 192 = 261	5,68	5,27 Herapath; 6,12 Berzélius; 7,14 Karst.

18. J'ai cherché encore à déterminer le volume spécifique des parties constituantes pour beaucoup d'autres classes de combinaisons analogues. La densité des combinaisons du soufre avec les métaux, de l'arsenic avec les métaux, de l'eau avec les oxydes et les sels anhydres, du chlore avec les corps amétalloïdes, etc., peut être expliquée au moyen de fort peu de suppositions. Je ne veux pas m'arrêter à donner les nombres nécessaires pour cela, ni les tables contenant les preuves expérimentales, et je renvoie à mon travail déjà cité, sur la densité des combinaisons chimiques. Ce que j'ai communiqué plus haut suffit pour faire connaître et la manière d'expliquer la densité des combinaisons, et la vraisemblance de cette théorie, d'après le peu de suppositions qu'elle exige, et d'après le nombre de faits qu'elle explique. Il vaut mieux parler ici de quelques conséquences de la théorie développée.

19. Occupons-nous d'abord de la *théorie* des *acides*. Quelle est la substance acidifiante ? Est-ce l'oxygène dans les acides dits oxygénés, ou est-ce l'hydrogène dans tous les acides ? La constitution de l'acide nitrique hydraté est-elle $N_2 + O_5H_2O_1$, ou faut-il la représenter par $N_2O_6 + H_2$, conforme à $Cl_2 + H_2$? Les sels contiennent-ils la base salifiable dans l'état métallique ou dans l'état oxydé ? Quelle est la partie constituante d'un sel, un métal ou un oxyde ?

Ces questions, qui sont du plus haut intérêt pour la chimie, ne peuvent pas être résolues définitivement par la théorie des volumes spécifiques, car la vérité de cette théorie tout entière n'est pas encore définitivement constatée. Mais une solution de ces problèmes peut être donnée, et elle partage toute la vraisemblance de cette théorie.

D'après le principe de la plus simple explication, parmi deux théories nous adoptons comme vraie, celle avec laquelle le moindre nombre de suppositions explique le plus de faits.

Considérons les volumes spécifiques des sels qui sont formés par un acide dit oxygéné, et des métaux les mieux connus ; par exemple les nitrates du plomb et de l'argent. L'expérience nous donne les volumes spécifiques de ces sels (12) :

$$Pb_1\, N_2O_6 \quad \text{ou} \quad PbO, N_2O_5 = 472\,;$$

$$Ag_1\, N_2O_6 \quad \text{ou} \quad AgO, N_2O_5 = 488.$$

Nous connaissons aussi les volumes spécifiques des métaux contenus dans ces sels (4) :

$$Pb = 114, \qquad Ag = 130;$$

et des oxydes de ces métaux (17) :

$$PbO = 146, \qquad AgO = 194.$$

Quelle est la théorie qui a besoin de plus d'hypothèses pour expliquer le volume spécifique des sels en question? La théorie des hydracides, supposant le métal contenu comme métal dans ces sels, détermine le volume spécifique de N_2O_6 :

$$\begin{array}{lr} Pb, N_2O_6 & = 472 \\ Pb & = 114 \\ \hline N_2O_6 & = 358 \end{array} \qquad \begin{array}{lr} Ag, N_2O_6 & = 488 \\ Ag & = 130 \\ \hline N_2O_6 & = 358 \end{array}$$

Elle trouve pour le volume spécifique de N_2O_6 dans les deux cas la même valeur, elle n'a besoin que d'une seule supposition pour expliquer la densité de ces sels; elle suppose que le volume spécifique de N_2O_6 est = 358 dans Pb, N_2O_6 et dans $Ag N_2O_6$.

La théorie des acides oxygénés ne peut pas arriver à la même simplicité. Elle suppose le métal contenu dans ces sels à l'état d'oxyde, et pour déterminer, à son aide, le volume spécifique de SO_3, on a :

$$\begin{array}{lr} PbO, N_2O_5 & = 472 \\ PbO & = 146 \\ \hline N_2O_5 & = 326 \end{array} \qquad \begin{array}{lr} AgO, N_2O_5 & = 488 \\ AgO & = 194 \\ \hline N_2O_5 & = 294 \end{array}$$

La théorie des acides oxygénés trouve donc un reste différent pour le volume spécifique de N_2O_5 dans les différents sels; elle ne peut nullement expliquer la densité des sels nommés par une seule supposition, il lui faut en admettre deux pour le volume spécifique de N_2O_5, ou bien une pour ce corps, et une autre encore pour une modification hypothétique de l'oxyde de l'argent. La théorie des hydracides est donc nécessairement plus simple que celle des acides oxygénés quant à l'explication de la densité; sous ce point de vue elle est plus vraisemblable.

L'appui que la théorie des volumes spécifiques prête à la théorie des hydracides, certainement n'est pas décisif; cependant la solution des problèmes par de telles considérations me semble bien mériter l'attention des chimistes.

Quant à la partie physique de la question, elle me semble décidée : les propriétés physiques des mélanges d'un acide oxygéné avec de l'eau démontrent à l'évidence, que ni dans de tels mélanges (SO_4H_2, par exemple, avec de l'eau), ni dans la combinaison appelée hydrate de l'acide (SO_4H_2, par exemple), la substance appelée acide anhydre (SO_3, par exemple), ne peut être admise comme partie constituante. (*Voir* mes Recherches sur les propriétés des mélanges en général) [1].

20. Passons à une autre question qui appartient aussi à la théorie des volumes spécifiques. J'ai démontré dans un Mémoire précédent (tome LXXV de ces *Annales*), que des substances isomorphes jouissent du même volume spécifique; que pour des substances improprement dites isomorphes (dont la forme cristalline est seulement semblable, pas absolument la même), *la différence entre les volumes spécifiques correspond à la différence entre les formes cristallines*. Dans le Mémoire que je viens de citer, cette relation en général est déjà mise hors de doute ; je veux cependant donner ici des preuves plus spéciales pour quelques classes de corps improprement dits isomorphes, dont les propriétés sont le mieux connues (2).

Pour démontrer que chaque différence, quant à la forme cristalline de substances improprement dites isomorphes, est accompagnée d'une différence correspondante entre les volumes spécifiques de ces substances, et que la variation du volume spécifique se manifeste par une variation de la forme cristalline (3), commençons par la comparaison de la forme et du volume spécifique du withérite, du strontianite, du carbonate de plomb et de l'arragonite. En adoptant pour la densité de ces substances les observations les plus exactes de Mohs, de Karsten et de Breithaupt (je les

---

(1) *Physikalisch-chemische Beitrage*, I. Theil. Frankfurt a M., 1841.

(2) Dans le Mémoire cité j'ai déjà démontré en général la relation en question; dans le présent je ne me répète pas, mais je donne des preuves plus étendues, je me sers de données expérimentales plus exactes, et je les soumets à un calcul plus rigoureux.

(3) Il y a des substances où le volume spécifique peut être altéré, par exemple, en les chauffant sans que la forme cristalline en soit altérée. Ce sont les substances dont les cristaux appartiennent au système régulier. Cependant, pour ces substances, on n'a pas pu trouver non plus une relation entre la constitution chimique et la forme cristalline; la forme cristalline du système régulier, pour l'ordinaire, n'est pas décisive quant à l'isomorphisme.

ai communiquées, tome LXXV, page 413 de ces *Annales*), on en déduit, comme valeurs moyennes, les volumes spécifiques mentionnés plus bas. Si l'on y compare les relations des axes entre eux des cristaux de ces substances (1), on a le tableau suivant :

Substance.	Relations des axes entre eux.	Volume spécifique.
BaO,CO_2	a:b:c = 0,7413:1:0,5950	286,72
SrO,CO_2	0,7237:1:0,6096	255,53
PbO,CO_2	0,7236:1:0,6100	259,50
CaO,CO_2	0,7205:1:0,6215	213,48

Ou si nous comparons immédiatement les volumes spécifiques observés aux différents angles des cristaux, par exemple aux angles ∞P et $\check{P}\infty$:

	∞P	$\check{P}\infty$	
BaO,CO'	118°30′	106°50′ (2)	286,72
SrO,CO'	117°16′	108°12′	255,53
PbO,CO'	117°14′	108°13′	259,50
CaO,CO'	116°16′	108°27′	231,48

Ces comparaisons nous font connaître que l'isomorphisme des carbonates de strontiane et de plomb est à peu près parfait; aussi le volume spécifique de ces substances a été trouvé à peu près le même. Les deux autres carbonates ne seront isomorphes ni entre eux, ni aux substances précédentes, ce qui est aussi annoncé par la différence entre les volumes spécifiques.

Mais nous voyons de plus que pour cette classe de combinaisons, un accroissement du volume spécifique est accompagné d'un accroissement de l'axe *a* et d'une diminution de l'axe *c*; ou l'augmentation du volume spécifique fait devenir l'angle ∞P plus obtus, et l'angle $\check{P}\infty$ moins obtus.

En chauffant un cristal appartenant à cette classe de combinaisons, par exemple un cristal d'arragonite, la densité se trouve diminuée, le volume spécifique augmenté. En conséquence, par l'élévation de la température, l'angle ∞P deviendra plus obtus, et l'angle $\check{P}\infty$ deviendra moins obtus. *C'est ce que les expériences de M. Mitscherlich ont démontré depuis longtemps.*

(1) Quant aux termes cristallographiques, je me sers de ceux de M. Naumann; de même les données expérimentales sur la forme des cristaux sont celles rapportées par ce célèbre minéralogiste.

(2) Cet angle n'est pas donné par l'observation directe, parce que les exemplaires du withérite n'en permettent pas la mesure; il a été déduit par le calcul, en prenant les relations entre les axes comme données.

21. L'existence d'un rapport intime entre la forme cristalline et le volume spécifique peut être démontrée encore plus évidemment dans une autre classe de combinaisons, dans les carbonates de la forme du spath calcaire.

Les carbonates de zinc et de magnésie, le mésitine, les carbonates de fer et de manganèse, le dolomite et le spath calcaire, sont des corps qui possèdent tous une forme cristalline semblable. Mais les dimensions des axes, les angles des rhomboèdres formés par ces substances, ne sont pas les mêmes partout ; aussi les volumes spécifiques diffèrent entre eux. Prenons pour volumes spécifiques déduits de l'expérience, les moyennes des valeurs résultantes des observations que je citerai bientôt : nous voulons les comparer aux dimensions des axes et aux angles des cristaux :

Substance.	Axe a.	Angle R.	Volume spécifique.
ZnO,CO_2	0,80708	107°40′	175,33
MgO,CO_2	0,81165	107.25	181,25
$\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix} MgO,CO_2 \\ FeO,CO_2 \end{matrix}\right\}$	0,81498	107.14	186,26
FeO,CO_2	0,81962	107. 0	188,50
MnO,CO_2	0,82182	106.51	202,29
$\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix} MgO,CO_2 \\ CaO,CO_2 \end{matrix}\right\}$	0,83312	106.15	202,36
Ca,COO_2	0,85440	105. 5	231,20

On voit clairement qu'une relation existe entre le volume spécifique et la forme cristalline. L'accroissement du volume spécifique est accompagné d'un accroissement de l'axe a. Pour établir une formule qui puisse représenter cette relation, il serait plus naturel de considérer les volumes spécifiques comme les volumes des formes primitives. D'après cela, dans les substances en question, le volume spécifique V devrait être proportionné à la longueur de l'axe a ; on devrait avoir $a = y\text{V}$.

Cependant, cette formule ne se trouve pas confirmée par l'expérience ; chaque substance différente donne une différente valeur pour y. Mais aussi, dans cette formule, nous avons supposé que dans les cristaux en question le volume est rempli également d'après toutes les dimensions, tandis que les caractères optiques font connaître que ce n'est pas le cas. Pour établir pourtant une formule qui représente la relation entre la longueur de l'axe a et le volume spécifique V, mettons

$$a^x = y\text{V},$$

et en calculant les sept données expérimentales mentionnées précédemment, d'après la méthode des moindres carrés, on trouve

$$x = 4,739, \qquad y = 0,0020417,$$

de manière que la relation est représentée par la formule

$$a^{4,739} = 0,0020417.$$

Pour démontrer que cette formule est fort bien applicacable, nous allons chercher d'après elle le volume spécifique et la densité des différentes substances, en supposant la forme cristalline connue, la longueur de l'axe a comme donnée; et nous allons comparer les valeurs trouvées par le calcul aux observations directes.

SUBSTANCES.	VOLUME spécifique calculé.	POIDS atomique.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
ZnO, CO_2	177,37	779,67	4,3956	4,442 Mohs; 4,4, 4,5 Naumann.
MgO, CO_2	182,18	534,79	2,9355	2,808 Breithaupt; 3,001, 3,122 Mohs; 2,88, 2,97 Naumann.
$\frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}MgO, CO_2\\ FeO, CO_2\end{array}\right.$	185,75	625,22	3,3658	3,35, 3,363 Mohs.
FeO, CO_2	190,41	715,65	3,7585	3,829 Mohs; 3,872 Naum.; 3,6, 3,9 Naum.
MnO, CO_2	193,26	722,34	3,7377	3,550, 3,592 Mohs.
$\frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}MgO, CO_2\\ CaO, CO_2\end{array}\right.$	210,28	583,62	2,7755	2,884 Mohs.
CaO, CO_2	232,36	632,46	2,7220	2,721 Mohs; 2,750 Naumann.

On voit que la formule représente parfaitement bien les données expérimentales. L'accord du calcul avec l'expérience paraîtra même parfait, si l'on fait attention que les minéraux ne se trouvent presque jamais dans l'état pur (notamment la dolomie, qui contient toujours du carbonate de fer ou de manganèse, et le carbonate de manganèse, qui contient toujours du carbonate de chaux), et que pourtant dans le calcul ces substances ont été supposées être absolument pures.

D'après ce que nous venons de dire, il est démontré à l'évidence que pour les carbonates en question une augmentation du volume spécifique est accompagnée d'une extension de l'axe a. Ainsi, en chauffant un cristal appartenant à cette

classe de substances, le volume spécifique se trouvant augmenté, l'axe *a* sera allongé, l'angle R deviendra moins obtus.

M. Mitscherlich, qui a découvert le premier cette variation de la forme cristalline par l'influence de la chaleur, a déterminé aussi pour le spath calcaire la diminution de la densité, et la variation de l'angle R. Il a fourni ainsi les moyens nécessaires pour constater rigoureusement la vérité des idées que je viens de développer.

M. Mitscherlich a trouvé qu'en élevant la température de 100°, la densité du spath calcaire est diminuée dans la proportion de 1 à $\frac{1}{1,001961}$. Nous venons de déterminer la densité de cette substance = 2,7220, pour une température où l'axe *a* est = 0,85440, l'angle R = 105° 5′ 0″. Par une élévation de la température de 100°, la densité va devenir = 2,71675, où le volume spécifique passe de 232,36 à 232,80. Par le moyen de la formule établie nous trouvons la longueur de l'axe *a*, qui correspond à ce dernier volume spécifique = 0,85672, ce qui répond à un angle R = 104° 57′ 22″. D'après ce calcul, la variation de l'angle R, par une élévation de température de 100°, serait donc = 7′ 37″, tandis que M. Mitscherlich l'a trouvée par l'observation directe = 8′ 34″. On trouvera l'accord du calcul à l'observation bien satisfaisant, si l'on fait attention aux difficultés des expériences, et notamment à ce que la diminution de la densité a pu fort bien être observée un peu trop petite (1).

22. Occupons-nous maintenant d'une autre question également importante pour la chimie. Jusqu'à présent l'isomorphisme de combinaisons analogues a été regardé toujours comme une raison suffisante de croire que les parties constituantes correspondantes (2) elles-mêmes sont des substances isomorphes. Ainsi, par exemple, on a admis l'isomorphisme de l'étain avec le titane, seulement parce que SnO_2 et TiO_2 sont des combinaisons isomorphes. Mais de

(1) Le tube contenant du mercure avec du spath calcaire se trouvait dans un bain d'eau bouillante; la température ne pouvait pas s'élever au-dessus de 100°, mais elle pouvait fort bien rester dans l'intérieur du spath calcaire au-dessous de ce point, même après un échauffement longtemps continué.

(2) Le lecteur voudra bien se rappeler la distinction établie (6) entre des parties constituantes correspondantes et des parties constituantes communes.

telles conclusions sont bien trompeuses (1), elles ont conduit à des erreurs très-graves. Je vais développer comment deux substances peuvent former des combinaisons isomorphes, sans que les substances elles-mêmes soient isomorphes.

Deux substances ne peuvent pas être isomorphes (2) sans qu'il y ait égalité, ou du moins coïncidence approximative des volumes spécifiques (20), ce qui a été déjà démontré dans un précédent Mémoire inséré au tome LXXV de ces *Annales*, page 406. Pour toutes les substances dont l'isomorphisme est constaté, on trouve une coïncidence approximative des volumes spécifiques.

Il est donc mis hors de doute que pour des substances isomorphes les volumes spécifiques sont à peu près les mêmes, et il faut reconnaître une coïncidence suffisante des volumes spécifiques comme condition nécessaire pour que deux substances puissent montrer de l'isomorphisme (3). Cherchons d'abord à déterminer plus exactement la coïncidence ou, ce qui est la même chose, la différence réelle des volumes spécifiques.

23. Pour comparer les volumes spécifiques quant à leur différence, pour déterminer la différence réelle, il ne suffit pas de connaître la différence absolue entre les volumes spécifiques. Deux substances dont les volumes spécifiques sont représentés par 2 et par 4 diffèrent plus quant à cette qualité que deux autres dont les volumes spécifiques sont donnés par 102 et par 104. Ce n'est donc pas seulement la différence absolue des volumes spécifiques qui nous en fait connaître la différence réelle : pour trouver cette

(1) Ces conclusions sont trompeuses, car elles veulent démontrer l'isomorphisme des parties constituantes dans l'état isolé, et souvent les parties constituantes sont contenues dans une combinaison, avec un autre volume spécifique que celui qu'elles possèdent dans l'état isolé (5). Mais aussi, lorsque les parties constituantes correspondantes sont contenues en combinaison avec leur volume spécifique primitif, l'isomorphisme de ces combinaisons ne peut pas démontrer rigoureusement l'isomorphisme des parties constituantes correspondantes, comme on le verra plus loin.

(2) Je me sers des mots *isomorphe* et *isomorphisme* dans le sens qu'on leur attribue ordinairement, où ils ne signifient pas seulement forme cristalline absolument égale, mais aussi forme cristalline semblable.

(3) L'isomorphisme est toujours accompagné d'une coïncidence plus ou moins parfaite des volumes spécifiques, mais cette coïncidence n'est pas toujours accompagnée d'isomorphisme. L'arragonite et le carbonate de fer s'accordent mieux entre eux, quant au volume spécifique, que le spath calcaire et le carbonate de zinc, et pourtant ces deux dernières substances sont isomorphes entre elles, tandis que les deux premières ne le sont pas.

dernière, il faut rapporter la première à la grandeur absolue des volumes spécifiques. Désignons donc par *différence réelle des volumes spécifiques* (D) de deux substances, le quotient obtenu en divisant la moyenne arithmétique des volumes spécifiques par la différence absolue entre les volumes spécifiques. Soient V et V_1 les volumes spécifiques de deux substances, la différence réelle des volumes spécifiques est donnée par $D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)}$.

Pour que deux substances puissent être isomorphes, il faut que D, la différence réelle des volumes spécifiques, soit assez petite. Nous ne pouvons pas déterminer *a priori* pour quelle valeur de D l'isomorphisme peut avoir encore lieu, mais évidemment il est d'autant plus possible que deux substances soient isomorphes, que la différence réelle des volumes spécifiques des substances est plus petite. Au reste, nous pouvons demander à l'expérience pour quelle valeur de D l'existence de l'isomorphisme est encore constatée. Je vais donc donner pour quelques cas d'isomorphisme les valeurs de D, et notamment pour les cas où D, la différence réelle des volumes spécifiques, paraît s'approcher de son maximum. J'ajoute les passages de ce Mémoire dont j'ai emprunté les données pour les volumes spécifiques admis.

Pour le peroxyde de chrome (vol. spéc. = 186) et le peroxyde de fer (vol. spéc. = 184), on a D = 0,0108 (17).

Pour le peroxyde d'étain (vol. spéc. = 133) et le peroxyde de titane (vol. spéc. = 121), on a D = 0,095 (17).

Pour le peroxyde de fer (vol. spéc. = 184) et l'ilménite (vol. spéc. = 197), on a D = 0,068 (17).

Pour le sulfate de potasse (vol. spéc. = 420) et le chromate de potasse (vol. spéc. = 462), on a D = 0,095 (13 et 14).

Pour le tungstate de plomb (vol. spéc. = 358) et le tungstate de chaux (vol. spéc. = 304), on a D = 0,163 (14).

Pour le carbonate de zinc (vol. spéc. = 177) et le spath calcaire (vol. spéc. = 232) on a D = 0,269 (21).

Pour l'arragonite (vol. spéc. = 211) et le carbonate de baryte (vol. spéc. = 294), on a D = 0,328 (11).

Ces deux derniers cas me semblent donner la plus grande valeur de D pour que l'existence de l'isomorphisme puisse encore avoir lieu. Ajoutons que ce n'est que bien rarement

que des substances montrant une si grande différence réelle des volumes spécifiques sont isomorphes.

24. Pour deux substances la différence réelle des volumes spécifiques est souvent si grande, que l'on ne peut nullement regarder ces substances comme isomorphes, et pourtant elles peuvent former des combinaisons analogues dont l'isomorphisme ne peut pas être mis en doute. Voilà ce que nous allons chercher à expliquer.

Il y a une triple possibilité que des substances qui ne sont pas isomorphes puissent pourtant former des combinaisons isomorphes :

I. Soient deux substances à l'état isolé où la différence réelle des volumes spécifiques est trop grande pour qu'elles puissent être isomorphes; elles peuvent former des combinaisons analogues, qui sont isomorphes parce que l'une des parties constituantes est contenue dans la combinaison avec un volume spécifique différent de celui qui lui appartient à l'état isolé.

Les sels d'argent sont isomorphes aux sels de sodium, mais certainement l'argent n'est pas isomorphe au sodium : le volume spécifique du premier est = 130; celui du second, selon l'observation de la densité par MM. Gay-Lussac et Thenard = 299; la différence réelle se trouve = 0,79, elle est trop considérable pour que ces métaux puissent être isomorphes.

Mais le sodium n'est pas contenu dans ces combinaisons avec son volume spécifique primitif (9 et 10); il faut supposer pour le volume spécifique du sodium dans les sels formés par ce métal, le même nombre qui nous représente aussi le volume spécifique de l'argent. Les sels analogues d'argent et de sodium peuvent donc posséder le même volume spécifique, sans que les métaux eux-mêmes montrent le même accord.

II. Soient encore deux substances à l'état isolé où la différence réelle des volumes spécifiques est trop grande pour qu'elles puissent être isomorphes : elles peuvent former des combinaisons analogues qui sont isomorphes, parce que la partie constituante commune est contenue dans l'une des combinaisons avec un autre volume spécifique que dans l'autre.

L'oxyde d'étain est isomorphe avec l'oxyde de titane. Mais l'étain n'est pas isomorphe au titane : le volume spécifique du premier est 101, celui du second = 57; on en

déduit D = 0,557, beaucoup trop considérable pour que ces métaux puissent être isomorphes.

Pourtant les oxydes de ces métaux sont isomorphes. Nous avons vu précédemment (17), que, d'après le principe de la plus simple explication, il faut supposer le volume spécifique dans l'oxygène tantôt O = 16, tantôt O = 32, tantôt O = 64. Dans l'oxyde d'étain, l'oxygène se trouve contenu avec le premier de ces volumes spécifiques; dans l'oxyde de titane avec le second. Ainsi la constitution de ces oxydes se trouve représentée par :

Oxyde d'étain.	Oxyde de titane.
1 vol. spéc. (Sn = 101) = 101	1 vol. spéc. (Ti = 57) = 57
2 vol. spéc. (O = 16) = 32	2 vol. spéc. (O = 32) = 64
1 vol. spéc. SnO_2 = 133	1 vol. spéc. Ti O_2 = 121

Et la différence réelle des volumes spécifiques est diminuée ainsi pour ces oxydes jusqu'à 0,095, elle devient assez petite pour que l'existence de l'isomorphisme soit possible.

C'est le même cas dans les oxydes de chrome et de fer. Comme la différence réelle des volumes spécifiques de ces métaux (4) est = 0,44, on ne peut pas les considérer comme isomorphes. Mais dans l'oxyde de fer, il faut supposer l'oxygène contenu avec le volume spécifique O = 32, tandis que dans l'oxyde de chrome, il se trouve contenu avec le volume spécifique O = 16. La constitution de ces oxydes est donc représentée par :

Oxyde de fer.	Oxyde de chrome.
2 vol. spéc. (Fe = 44) = 88	2 vol. spéc. (Cr = 69) = 138
3 vol. spéc. (O = 32) = 96	3 vol. spéc. (O = 16) = 48
1 vol. spéc. (Fe_2 O_3 = 184	1 vol. spéc. (Cr_2 O_3 = 186

La différence réelle des volumes spécifiques est diminuée ainsi à D = 0,0108; l'isomorphisme est à peu près parfait.

III. Soient enfin deux substances libres où la différence des volumes spécifiques est trop grande pour qu'elles puissent être isomorphes; elles peuvent former des combinaisons analogues, qui sont isomorphes, si dans ces combinaisons la différence réelle des volumes spécifiques est assez petite, parce qu'elles contiennent des parties constituantes communes en quantité prépondérante.

Cette possibilité paraît être, le plus souvent, la cause que des combinaisons analogues sont isomorphes, sans que les

parties constituantes correspondantes montrent de l'isomorphisme.

On ne peut pas déterminer avec quelque sûreté, si le titane est isomorphe au fer; la différence réelle des volumes spécifiques de ces métaux se trouve = 0,257, elle est plus grande que ce n'est ordinairement le cas pour des substances isomorphes. Mais l'oxyde de fer est isomorphe à l'ilménite. Pour former ces combinaisons, un atome de fer et un atome de titane se combinent avec un atome de fer et trois atomes d'oxygène. Par cette grande quantité de parties constituantes communes, la différence réelle des volumes spécifiques des combinaisons se trouve assez diminuée, pour que l'existence de l'isomorphisme puisse avoir lieu :

Ilménite.	Oxyde de fer.
1 vol. spéc. (Ti = 57) = 57	1 vol. spéc. (Fe = 44) = 44
1 vol. spéc. (Fe = 44) = 44	1 vol. spéc. (Fe = 44) = 44
3 vol. spéc. (O = 32) = 96	3 vol. spéc. (O = 32) = 96
1 vol. spéc. $(Fe + Ti)O_3$ = 197	1 vol. spéc. $Fe_2 O_3$ = 184

La différence réelle des volumes spécifiques pour les métaux Ti et Fe était = 0,257; celle des combinaisons en question s'est réduite à 0,068.

Il est en de même dans une infinité d'autres cas. Pour le zinc et le nickel, la différence réelle des volumes spécifiques est encore très-considérable, = 0,274; l'isomorphisme de ces métaux peut être mis en doute. Mais, si ces métaux se combinent avec le radical $S O_4$, et de plus avec sept atomes d'eau, ils forment des sulfates cristallisés, dont la forme est presque absolument la même. Comme je l'ai démontré dans le petit ouvrage cité plus haut (2), il faut supposer pour l'eau contenue dans ces sels, le volume spécifique H_2O = 84. La constitution de ces sulfates est donc :

Sulfate cristallisé de zinc.	Sulfate cristallisé de nickel.
1 vol. spéc. (Zn = 58) = 58	1 vol. spéc. (Ni = 44) = 44
1 vol. spéc. (SO_4 = 236) = 236	1 vol. spéc. (SO_4 = 236) = 236
7 vol. spéc. (H_2O = 84) = 588	7 vol. spéc. (H_2O = 84) = 588
1 vol. spéc. ($ZnSO_4 + 7 H_2O$) = 882	1 v. spéc. ($NiSO_4 + 7 H_2O$) = 868

Par la quantité prépondérante des parties constituantes communes, la différence réelle des volumes spécifiques pour ces sulfates cristallisés, se trouve ainsi réduite à 0,016 ; elle est extrêmement faible.

Plus les volumes spécifiques de deux substances, qui entrent en combinaison avec leur volume spécifique primitif,

diffèrent entre eux, et plus il faut de parties constituantes communes pour que ces substances forment des combinaisons isomorphes. Le cadmium et le cuivre diffèrent beaucoup, quant au volume spécifique; ces métaux ne sont pas isomorphes : D est pour eux = 0,592. Pourtant, ils peuvent former des combinaisons isomorphes, mais seulement en se combinant avec une quantité prépondérante de parties constituantes communes. Si chacun de ces métaux est combiné avec le radical SO_4, de plus avec du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, de plus avec six atomes d'eau, cette quantité de parties constituantes communes suffit pour anéantir la différence réelle des volumes spécifiques des parties constituantes correspondantes (Cd et Cu), et pour que les combinaisons formées soient isomorphes.

On voit que deux substances tout à fait différentes et nullement isomorphes, peuvent pourtant se correspondre dans des combinaisons isomorphes, et que cela peut arriver de différentes manières bien reconnaissables.

25. Jusqu'à présent, l'on n'a pas fait attention à ces circonstances, on a admis généralement l'isomorphisme de deux substances, quand ces substances avaient été trouvées comme parties constituantes correspondantes dans des combinaisons isomorphes. Une des erreurs les plus graves qu'on ait commises en adoptant cette fausse supposition, est celle de vouloir ranger les éléments dans des *groupes* dits *isomorphes*, en prenant pour principe de cet arrangement que des éléments appartenant au même groupe isomorphe forment des combinaisons analogues et isomorphes. On a mis le chlore près du manganèse, le cadmium près du cuivre, l'argent près du sodium; on a appelé ces corps isomorphes, parce que quelques combinaisons de ces corps montrent de l'isomorphisme. Un tel arrangement est fautif : ni les corps mis dans le même groupe ne sont isomorphes entre eux, ni toutes les combinaisons de ces corps; l'oxyde de cuivre (vol. spéc.=76), n'est pas isomorphe à l'oxyde de cadmium (vol. spéc. = 113), car, la différence réelle des volumes spécifiques pour ces corps est D=0,392.

On a commis encore une autre erreur, en poussant trop loin certaines conclusions dérivées de la théorie de l'isomorphisme, celle de vouloir trouver une constitution analogue pour tous les cas où il y a forme cristalline semblable. Comme ces conclusions, dans les derniers temps, ont

porté à essayer quelques altérations des poids atomiques adoptés jusqu'à présent, il est important pour la chimie d'en déterminer la valeur.

Des raisons diverses ont conduit quelques chimistes à adopter comme poids atomique de l'argent, la moitié du nombre que M. Berzélius a donné pour ce métal. L'isomorphisme des sels de sodium avec ceux d'argent, a porté plusieurs chimistes à partager en deux aussi le poids atomique du sodium, et à considérer la moitié du nombre donné par M. Berzélius comme le véritable poids atomique de ce métal. Cette dernière réforme du poids atomique du sodium a paru justifiée encore par la circonstance que la forme cristalline du nitrate de soude est semblable à celle du spath calcaire, et en considérant le nitrate de soude comme étant représenté par

$$(\tfrac{1}{2}Na)_2 N_2 O_6 \quad \text{ou} \quad (\tfrac{1}{2}Na) N O_3 (*),$$

on aurait pour ce sel une constitution analogue à celle du spath calcaire, $CaCO_3$.

De telles altérations des poids atomiques sont bien inutiles; elles ne sont justifiées nullement, car des raisons semblables ont fait croire à d'autres chimistes que le véritable poids atomique du sodium était le double du nombre donné par M. Berzélius. Comme la forme cristalline du sulfate de soude est la même que celle de l'hypermanganate de baryte, Clark a proposé de doubler le poids atomique du sodium; ainsi, la constitution du sulfate de soude deviendrait $(2Na)\,S_2O_8$, semblable à $Ba\,Mn_2O_8$. Cette dernière proposition est aussi bien fondée que la précédente, et comme elles sont contradictoires entre elles, aucune n'est suffisamment justifiée.

La forme cristalline du nitrate de soude est semblable à celle du spath calcaire; de même le nitrate de potasse et le carbonate de baryte, le sulfate de soude et l'hypermanganate de baryte ont une forme cristalline à peu près la même. Ces exemples me semblent bien justifier la supposition que plusieurs atomes d'une substance peuvent être isomorphes avec 1 seul atome d'une autre substance. Ainsi, l'on ne pourrait pas dire en général que le sulfate de soude est iso-

---

(*) Par Na, Ca, etc., je veux désigner les nombres atomiques tels qu'ils ont été adoptés par M. Berzelius.

morphe à l'hypermanganate de baryte, mais bien que 2 atomes du premier sont isomorphes à 1 seul atome du second. Cette supposition se trouve confirmée par la comparaison des volumes spécifiques. Par exemple, le volume spécifique de 2 atomes de carbonate de chaux (spath calcaire) est à peu près le même que celui de 1 atome de nitrate de soude; celui de 2 atomes de carbonate de baryte est à peu près le même que celui de 1 atome de nitrate de potasse.

		Volume spécifique.
1 $(CaCO_3)$ =	$Ca_2C_2O_6$..........	464
	NaN_2O_6..........	488
2 $(BaCO_3)$ =	$Ba_2C_2O_6$..........	588
	$K\ N_2O_6$..........	592

Je veux encore ajouter que ce sont précisément les combinaisons dont nous venons de parler qui font connaître, d'une manière irrésistible, que l'isomorphisme des combinaisons ne démontre pas l'isomorphisme des parties constituantes correspondantes. Si c'était ainsi, l'isomorphisme du nitrate de soude avec le spath calcaire démontrerait l'isomorphisme de $\frac{1}{2}$ Na avec Ca; l'isomorphisme de plusieurs combinaisons analogues démontrerait l'isomorphisme de Ca avec Ba; l'isomorphisme de l'hypermanganate de baryte avec le sulfate de soude démontrerait enfin l'isomorphisme de Ba avec 2 Na; on aurait démontré ainsi l'isomorphisme de $\frac{1}{2}$ Na avec 2 Na. Cette absurdité fait connaître clairement la fausseté de la supposition qui la fait naître.

26. Dans le § précédent je me suis restreint à la considération des combinaisons inorganiques. Je veux ajouter quelques découvertes qui ont été les fruits de mes recherches sur le volume spécifique des combinaisons *organiques*, et qui me semblent également mériter l'attention des chimistes.

Je n'ai pas cherché à déterminer la constitution des combinaisons organiques de la même manière que je l'ai essayé dans le cas précédent pour les combinaisons anorganiques. Comme souvent on ne sait pas avec une sûreté suffisante de quelle manière les éléments se sont groupés en parties intégrantes dans la combinaison organique, une telle détermination est d'autant plus difficile que le nombre des parties constituantes est plus grand dans ces combinaisons. Ce ne sont donc que *quelques rapports entre les volumes spéci-*

fiques de combinaisons organiques analogues que j'ai découverts, et que je vais développer maintenant.

Dans la chimie organique, on trouve relativement plus de combinaisons fluides que dans la chimie anorganique. Par conséquent, on trouve dans la première moins souvent l'existence du dimorphisme, cette existence de modifications différentes (16) qui souvent rend difficile la découverte des lois dans la chimie anorganique. De plus, les observations sur la densité des liquides sont en général plus faciles, et par conséquent plus exactes que celles des corps solides. Cependant, les fluides éprouvent une dilatation beaucoup plus considérable par l'influence de la chaleur que dans les solides; le volume spécifique varie avec la température, et jusqu'à présent nous n'avons pas encore fait remarquer quelle température on doit choisir pour essayer une comparaison. Je reviendrai plus tard (35) sur cette circonstance; dans la plupart de ces cas, il est à présent encore inutile d'y faire attention, parce que la différence entre les données expérimentales des observateurs différents est plus grande que ne l'est l'incertitude résultant de la négligence de la dilatation différente dans les diverses substances. Au reste, les lois que je vais communiquer se manifestent d'une manière si éclatante, qu'on ne peut pas avoir le moindre doute quant à leur existence.

27. Arrangeons un grand nombre de combinaisons organiques analogues sous le tableau suivant :

$A+\alpha$	$B+\alpha$	$C+\alpha$	$D+\alpha$	.....
$A+\beta$	$B+\beta$	$C+\beta$	$D+\beta$	.....
$A+\gamma$	$B+\gamma$	$C+\gamma$	$D+\gamma$	.....
$A+\delta$	$B+\delta$	$C+\delta$	$D+\delta$	.....
.....	.....	.....	.....	.....

Dans ce tableau, par A, B, C,... sont représentées certaines substances ou combinaisons d'éléments invariables. A peut représenter, par exemple, l'acide acétique anhydre (1), B l'acide formique, C l'acide benzoïque, etc.; α l'eau, β l'oxyde d'éthyle, γ l'oxyde de méthyle, etc. Ou l'on peut se figurer par A du chlore, par B de l'iode, par C du soufre, etc.; par α de l'hydrogène, par β de l'éthyle, par γ du méthyle, etc.

(1) Comme dans la partie suivante de ce Mémoire, il importe peu quelle théorie des acides est adoptée, je vais suivre celle qui est encore reconnue par la plupart des chimistes.

Pour connaître les volumes spécifiques de toutes les combinaisons rangées dans un tel tableau, il faut seulement connaître les volumes spécifiques d'une série verticale et d'une série horizontale. Si les volumes spécifiques d'une série horizontale (ou verticale) sont connus, il suffit de connaître le volume spécifique d'une seule combinaison contenue dans une autre série horizontale (ou verticale) pour que l'on puisse en déduire les volumes spécifiques de toutes les combinaisons contenues dans cette série.

Cette loi (1) est de la plus haute importance. Si l'on vient à connaître les volumes spécifiques des combinaisons $A+\alpha$, $A+\beta$, $A+\gamma$,... et le volume spécifique de $B+\alpha$, on peut en déduire les volumes spécifiques des combinaisons $B+\beta$, $B+\gamma$,...

Car la différence est toujours la même entre les volumes spécifiques,

$A+\alpha$ et $B+\alpha$	$B+\alpha$ et $D+\alpha$	$A+\alpha$ et $A+\delta$	......
$A+\beta$ et $B+\beta$	$B+\beta$ et $D+\beta$	$B+\alpha$ et $B+\delta$	......
$A+\gamma$ et $B+\gamma$	$B+\gamma$ et $D+\gamma$	$C+\alpha$ et $C+\delta$	......
....	....	....	......

28. Cette loi se trouve suffisamment confirmée par l'expérience (2). Arrangeons, par exemple, les volumes spéci-

---

(1) L'existence de la règle qui est représentée par cette loi, serait, pour les combinaisons organiques, de la même universalité que pour les combinaisons organiques, si dans les premières, les mêmes parties constituantes étaient toujours contenues avec le même volume spécifique, s'il n'y avait pas des modifications différentes pour la constitution d'après les volumes (16). Cependant, on peut reconnaître la règle, annoncée aussi dans beaucoup de combinaisons inorganiques; on peut la poursuivre jusqu'aux combinaisons les plus composées. Ainsi, la différence entre les volumes spécifiques de KCO_3 et $NaCO_3$ est $= 104$ (11); celle de KN_2O_6 et NaN_2O_6 (12) est également $= 104$. Cette même différence se retrouve entre les volumes spécifiques de $\dot{K}\dddot{Si}+\dddot{Al}\dddot{S}_3$ (feldspath) et $\dot{Na}\dddot{Si}+\dddot{Al}\dddot{S}_3$ (albite). La densité du feldspath est, d'après Rose, Hoffmann, etc., $= 3,57$; son poids atomique est $= 4652$; le volume spécifique s'en déduit $= 1810$. La densité de l'albite est, d'après Mohs, Rose, Gmelin, etc., $= 2,61$; son poids atomique est $= 4453$; le volume spécifique s'en déduit $= 1706$.

(2) Pour ne pas allonger trop ce Mémoire, dans les tableaux suivants je ne citerai plus qu'une seule observation de la densité. En général, les observations s'accordant entre elles beaucoup mieux que dans les cas précédents, je puis fort bien me contenter d'une seule donnée expérimentale, sans craindre que le lecteur y puisse voir quelque chose d'arbitraire. Au reste, les observations citées sont si bien constatées par les noms des observateurs, que l'on n'en peut révoquer en doute l'autorité. Je veux encore faire remarquer que les poids atomiques des combinaisons ont été calculés avec le poids atomique du carbone $= 75,854$, selon MM. Liebig et Redtenbacher. Il est inutile d'ajouter que l'adoption d'un autre nombre pour le poids atomique du carbone ne peut pas altérer la vérité des règles que je vais développer.

fiques observés des combinaisons suivantes, conformément au tableau que nous avons donné précédemment.

	A		B		C	
	Acide acétique.		Acide formique.		Acide benzoïque.	
α = Eau.............	709	Mollerat	467	Liebig	?	
β = Oxyde d'éthyle....	1243	Liebig	1020	Liebig	1795	Dumas
γ = Oxyde de méthyle..	1012	Dumas	?		1558	Dumas

Désignons par $(A+\alpha)$, $(A+\beta)$,... les volumes spécifiques observés des combinaisons $A+\alpha$, $A+\beta$,... Les observations citées confirment, en dedans des limites des fautes d'expérience, les équations suivantes, demandées par la loi que nous venons d'énoncer :

$$(A+\alpha)-(A+\beta)=(B+\alpha)-(B+\beta),$$
$$(A+\beta)-(A+\gamma)=(C+\beta)-(C+\gamma),$$
$$(A+\alpha)-(B+\alpha)=(A+\beta)-(B+\beta),$$
$$(A+\beta)-(C+\beta)=(A+\gamma)-(C+\gamma).$$

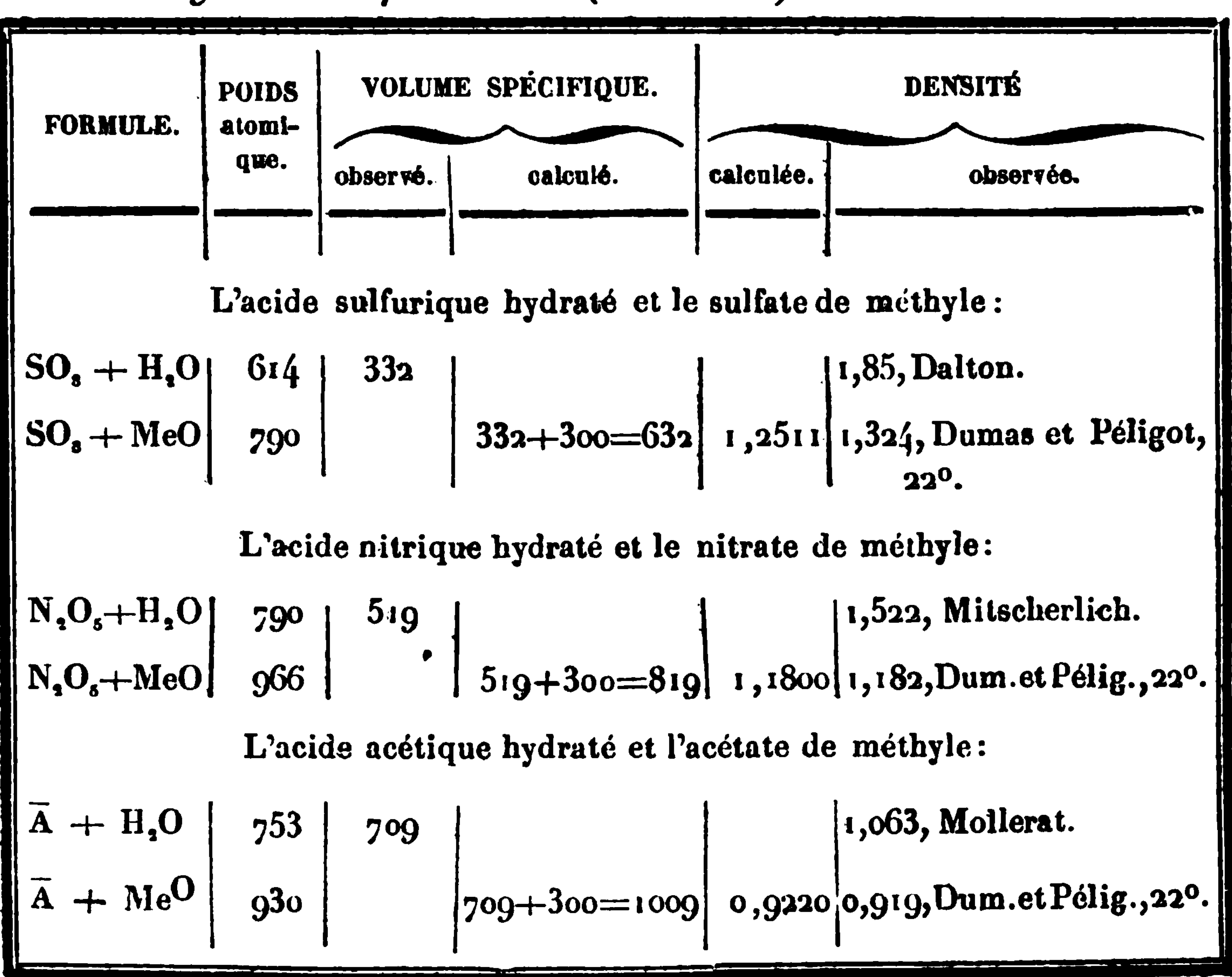
Mais on peut démontrer la vérité de la loi générale que nous avons énoncée dans le précédent tableau encore plus évidemment, en spécialisant cette loi. C'est ce que nous voulons faire pour les combinaisons les mieux connues.

29. *Le volume spécifique d'un acide hydraté* $(A+H_2O)$ *est toujours plus petit de* 534 *que celui de la combinaison d'éthyle correspondante* $(A+AeO)$.

Nous allons démontrer la vérité de cette loi en calculant d'après elle la densité de la combinaison d'éthyle, prenant pour donnée la densité de l'acide hydraté. Nous calculons pour cela d'abord le volume spécifique de la combinaison d'éthyle, en ajoutant 534 au volume spécifique observé de l'acide hydraté. (De la même manière je démontrerai la vérité des autres lois mentionnées plus loin.)

FORMULE.	POIDS atomique.	VOLUME SPÉCIFIQUE observé.	calculé.	DENSITÉ calculée.	observée.
		Hydrate et éther de l'acide acétique :			
$\bar{A} + H_2O$	753	709			1,062, Mollerat.
$\bar{A} + AeO$	1107		467+534=1243	0,8906	0,89, Liebig, 15°.
		Hydrate et éther de l'acide formique :			
$\bar{F} + H_2O$	577	467			1,2353 Liebig, 12°.
$\bar{F} + AeO$	930		467+534=1001	0,9293	0,912, Liebig.
		Hydrate et éther de l'acide succinique :			
$\bar{S} + H_2O$	741	478			1,55, Richter.
$\bar{S} + AeO$	1094		478+354=1012	1,0812	1,036, d'Arcet.

30. *Le volume spécifique d'un acide hydraté* ($A + H_2O$) *est toujours plus petit de* 300 *que celui de la combinaison de méthyle correspondante* ($A + MeO$).



FORMULE.	POIDS atomique.	VOLUME SPÉCIFIQUE. observé.	calculé.	DENSITÉ calculée.	observée.
		L'acide sulfurique hydraté et le sulfate de méthyle :			
$SO_3 + H_2O$	614	332			1,85, Dalton.
$SO_3 + MeO$	790		332+300=632	1,2511	1,324, Dumas et Péligot, 22°.
		L'acide nitrique hydraté et le nitrate de méthyle :			
$N_2O_5 + H_2O$	790	519			1,522, Mitscherlich.
$N_2O_5 + MeO$	966		519+300=819	1,1800	1,182, Dum. et Pélig., 22°.
		L'acide acétique hydraté et l'acétate de méthyle :			
$\bar{A} + H_2O$	753	709			1,063, Mollerat.
$\bar{A} + MeO$	930		709+300=1009	0,9220	0,919, Dum. et Pélig., 22°.

31. *Le* [illegible] *d'une combinaison d'éthyle*
t toujours [illegible] *que celui de la combinaison*
méthyle

32. Toutes ces lois se trouvent donc démontrées à l'évidence par la coïncidence des densités calculées et des densités observées. On pourrait étendre les exemples de telles lois spéciales à l'infini : le volume spécifique de tous les benzoates est de 538 plus grand que celui des mucates analogues; le volume spécifique de tous les mucates est de 244 plus grand que celui des formiates analogues; le volume spécifique de tous les formiates est de 24 plus petit que celui des succinates analogues; le volume spécifique de tous les succinates est de 210 plus petit que celui des acétates analogues, etc.

Certainement il n'est pas nécessaire de parler plus amplement de l'importance de ces lois. En les employant, nous pouvons calculer d'avance la densité dans beaucoup de cas, si des combinaisons analogues ont été déjà étudiées. On ne connaît, par exemple, que fort peu de combinaisons de l'acide valérique quant à la densité; mais la densité connue de l'hydrate de cet acide suffit pour en déduire la densité de toutes les autres combinaisons. Le volume spécifique de l'hydrate de l'acide valérique est = 1842 (densité = 0,944 Trommsdorff, poids atomique = 1738); il est plus grand de 1133 que celui de l'hydrate de l'acide acétique, qui a été observé = 709. Toutes les combinaisons de l'acide valérique ont donc le volume spécifique plus grand de 1133 que les combinaisons analogues de l'acide acétique, et l'on peut déduire la densité des premières de la densité connue des dernières. Ainsi le volume spécifique de l'acétate d'éthyle a été observé = 1243 ; le volume spécifique du valérate d'éthyle doit être 1243 + 1133 = 2376. Ce calcul donne la densité du valérate d'éthyle (dont le poids atomique est = 2098) = 0,883 ; l'observation directe de M. Otto a donné 0,894.

33. La loi que nous avons développée plus haut (27), et que nous venons de démontrer, embrasse tous les cas où il y a analogie des combinaisons ; par conséquent aussi ceux où l'analogie est produite par substitution. Il ne me paraît pas inutile de spécialiser aussi la loi générale pour les cas de substitution du chlore à la place de l'hydrogène.

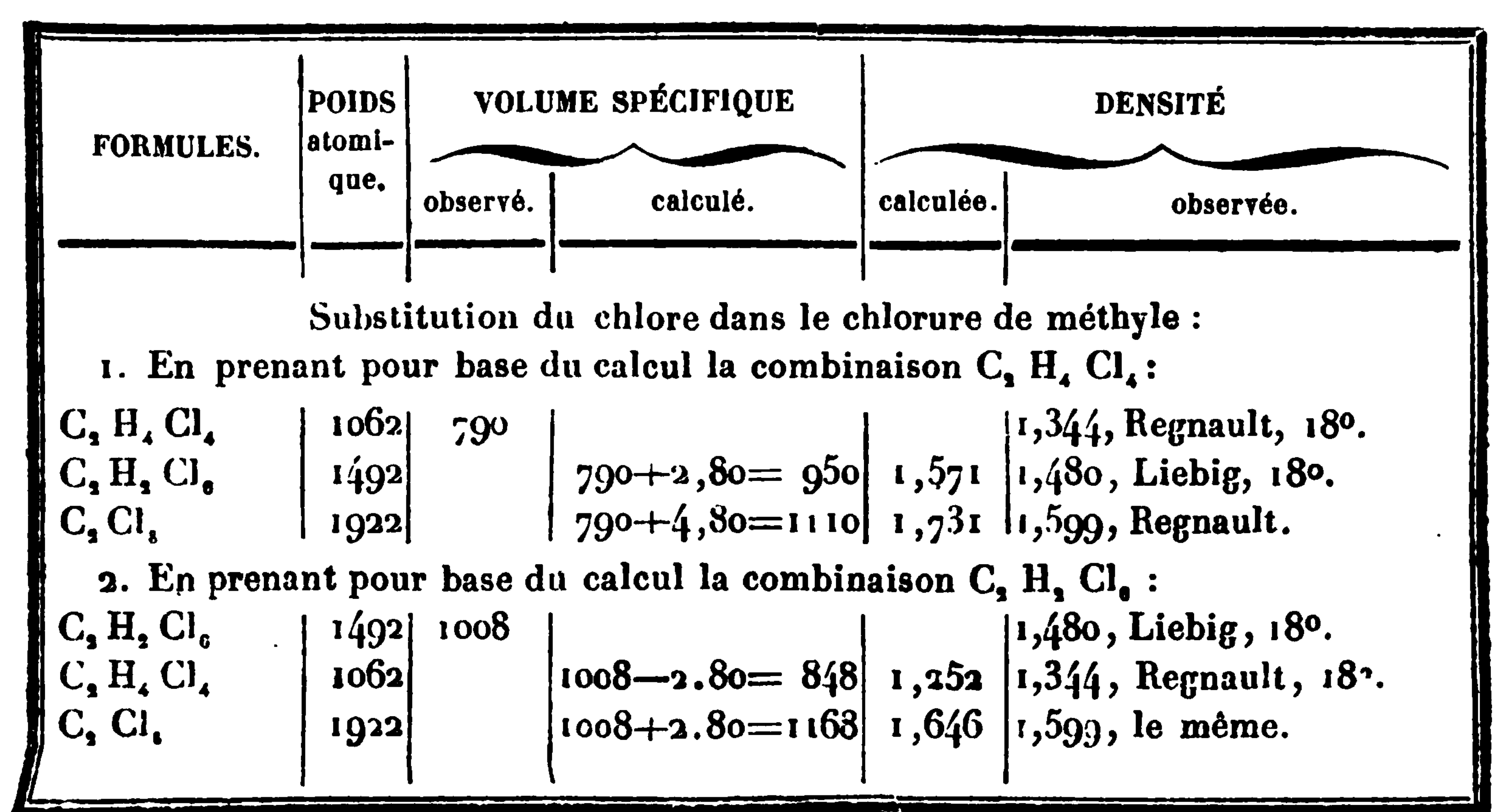
Si dans une combinaison organique x *atomes d'hydrogène sont remplacés par* x *atomes de chlore, le volume spécifique se trouve augmenté par cela de* x.80.

Nous allons encore vérifier cette loi en calculant, d'après elle, la densité de quelques combinaisons formées par substitution et en comparant les résultats du calcul aux observations directes.

FORMULE.	POIDS atomique.	VOLUME SPÉCIFIQUE observé.	VOLUME SPÉCIFIQUE calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.
Substitution du chlore dans l'hydrure de benzoïle :					
$C_{14}H_{12}O_{2}$	1337	1282			1,843, Liebig et Vöhler.
$C_{14}H_{10}Cl_{2}O_{2}$	1767		1282+2.80=1442	1,225	1,196, les mêmes, 18°.
Substitution du chlore dans l'oxyde de méthyle :					
$C_{2}H_{4}Cl_{2}O$	719	547			1,315, Regnault 20°.
$C_{2}H_{2}Cl_{4}O$	1149		547+2.80= 707	1,626	1,606, le même.
Substitution du chlore dans l'acétate de méthyle :					
$C_{6}H_{12}O_{4}$	930	1012			0,919, Dumas et Pélig. 2:
$C_{6}H_{8}Cl_{4}O_{4}$	1790		1012+4.80=1332	1,344	1,261, Malaguti. 16°.
Substitution du chlore dans l'oxyde d'éthyle :					
$C_{4}H_{10}O$	466	643			0,724, Gay-Lussac, 12°.
$C_{4}H_{6}Cl_{4}O$	1326		643+4.80= 963	1,377	1,501, Malaguti.
Substitution du chlore dans l'acétate d'éthyle :					
$C_{8}H_{16}O_{4}$	1107	1244			0,89, Liebig, 15°.
$C_{8}H_{12}Cl_{4}O_{4}$	1967		1244+4.80=1564	1,258	1,301, Malaguti, 12°.
Substitution du chlore dans le formiate d'éthyle :					
$C_{6}H_{12}O_{4}$	930	1020			0,912, Liebig.
$C_{6}H_{8}Cl_{4}O_{4}$	1790		1020+4.80=1340	1,336	1,261, Malaguti, 16°.
Substitution du chlore dans le camphorate d'éthyle :					
$C_{14}H_{24}O_{4}$	1612	1566			1,029, Malaguti, 16°.
$C_{14}H_{20}Cl_{4}O_{4}$	2472		1566+4.80=1886	1,311	1,386, le même, 14°.
Substitution du chlore dans la benzine :					
$C_{12}H_{12}$	985	1159			0,85, Mitscherlich.
$C_{12}H_{6}Cl_{6}$	2276		1159+6.80=1639	1,389	1,457, le même, 7°.

FORMULE.	POIDS atomique.	VOLUME SPÉCIFIQUE observé.	VOLUME SPÉCIFIQUE calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.
		Substitution du chlore dans l'aldéhyde :			
$C_4\,H_8\,O_2$	553	700			0,79, Liebig, 18°.
$C_4\,H_2\,Cl_6\,O_2$	1844		700+6.80=1180	1,563	1,502, le même, 18°.
		Substitution du chlore dans l'acide acétique hydraté :			
$C_4\,H_8\,O_4$	753	709			1,063, Mollerat.
$C_4\,H_2\,Cl_6\,O_4$	2044		709+6.80=1189	1,719	1,617, Dumas, 64°.
		Substitution du chlore dans l'œnanthate d'éthyle :			
$C_{18}\,H_{36}\,O_3$	1890	2193			0,862 Liebig et Pelouze.
$C_{18}\,H_{28}\,Cl_8\,O_3$	3612		2193+8.80=2833	1,275	1,291, Malaguti, 16°.
		Substitution du chlore dans le sulfide d'éthyle :			
$C_4\,H_{10}\,S$	567	687			0,825, Regnault, 20°.
$C_4\,H_2\,Cl_8\,S$	2288		687+8.80=1327	1,724	1,673, le même, 24°.

Pour les cas où les qualités des combinaisons produites par des substitutions intermédiaires ont été observées, il faudrait faire le calcul d'après chacune des données expérimentales, pour donner une comparaison complète sur l'accord des résultats du calcul avec les expériences. Pour ne pas devenir trop long, je veux me contenter de prendre pour bases du calcul seulement les observations pour celles des combinaisons assez exactement étudiées qui renferment le minimum et le maximum du chlore.



FORMULES.	POIDS atomique.	VOLUME SPÉCIFIQUE observé.	VOLUME SPÉCIFIQUE calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.
		Substitution du chlore dans le chlorure de méthyle :			
1. En prenant pour base du calcul la combinaison $C_2\,H_4\,Cl_4$:					
$C_2\,H_4\,Cl_4$	1062	790			1,344, Regnault, 18°.
$C_2\,H_2\,Cl_6$	1492		790+2,80= 950	1,571	1,480, Liebig, 18°.
$C_2\,Cl_8$	1922		790+4,80=1110	1,731	1,599, Regnault.
2. En prenant pour base du calcul la combinaison $C_2\,H_2\,Cl_6$:					
$C_2\,H_2\,Cl_6$	1492	1008			1,480, Liebig, 18°.
$C_2\,H_4\,Cl_4$	1062		1008−2.80= 848	1,252	1,344, Regnault, 18°.
$C_2\,Cl_8$	1922		1008+2.80=1168	1,646	1,599, le même.

FORMULE.	POIDS atomique.	VOLUME SPÉCIFIQUE observé.	VOLUME SPÉCIFIQUE calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.
Substitution du chlore dans le chlorure d'éthyle :					
1. En prenant pour base du calcul la combinaison $C_4 H_{10} Cl_2$:					
$C_4 H_{10} Cl_2$	808	925			0,874, Thenard, 5°.
$C_4 H_8 Cl_4$	1239		925+2,80=1085	1,142	1,174, Regnault, 17°.
$C_4 H_6 Cl_6$	1669		925+4,80=1245	1,341	1,372, le même, 16°.
$C_4 H_4 Cl_8$	2099		925+6,80=1405	1,494	1,530, le même, 17°.
$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529		925+8,80=1565	1,616	1,644, le même.
$C_4 Cl_{12}$	2959		925+10,80=1725	1,715	2 à peu près ; Faraday.
2. En prenant pour base du calcul la combinaison $C_4 H_2 Cl_{10}$:					
$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529	1538			1,644, Regnault.
$C_4 H_{10} Cl_2$	808		1538—8,80= 898	0,900	0,874, Thenard, 5°.
$C_4 H_8 Cl_4$	1239		1538- 6,80=1058	1,171	1,174, Regnault, 17°.
$C_4 H_6 Cl_6$	1669		1538—4,80=1218	1,370	1,372, le même, 16°.
$C_4 H_4 Cl_8$	2909		1538—2,80=1378	1,523	1,530, le même, 17°.
$C_4 Cl_{12}$	2959		1538+2,80=1698	1,743	2 à peu près ; Faraday.

34. Cette loi se trouve donc également confirmée par l'expérience. Cependant, les différences entre les résultats du calcul et les observations directes sont souvent plus considérables que dans la vérification des lois précédentes. Il faut tâcher d'en trouver les causes.

Une circonstance qui doit nécessairement diminuer l'accord entre le calcul et l'expérience, est celle que la méthode de produire des combinaisons par substitution, donne souvent des substances qui ne sont pas parfaitement pures, parce que la combinaison produite peut être facilement mêlée d'une combinaison intermédiaire voisine. Plusieurs des savants qui se sont occupés de l'étude de ces combinaisons ont eux-mêmes admis cette circonstance comme cause des différences qui se sont montrées entre l'expérience et le calcul, par exemple quant à la densité des vapeurs. Je reviendrai encore une fois (37) sur l'incertitude des observations, et je vais passer à la considération d'une autre cause des différences entre les densités calculées et les densités observées.

35. Alors même que toutes les données expérimentales

seraient absolument exactes, les résultats du calcul, d'après les lois que je viens de communiquer, ne pourraient pas s'accorder tout à fait avec les observations. Presque toutes les substances mentionnées précédemment sont des fluides; la dilatation sous l'influence de la chaleur est pour elles bien considérable; la variation de la température est accompagnée d'une variation considérable du volume spécifique. On ne peut donc pas comparer rigoureusement les volumes spécifiques sans faire attention à la température; on ne peut comparer rigoureusement les volumes spécifiques des substances différentes que pour des températures correspondantes pour ces substances; c'est-à-dire qu'il faut comparer les volumes spécifiques des substances, tels qu'ils sont pour les points d'ébullition de ces substances, ou pour des températures qui soient également éloignées des points d'ébullition.

J'ai négligé cette circonstance, parce que jusqu'à présent des observations sur la dilatation des combinaisons analogues ne sont pas encore connues. *A cause de cela, tous les nombres donnés précédemment* (29 à 33), *ne sont qu'approximatifs*. Mais les exemples cités pour confirmer les lois avancées font connaître clairement dans quels cas cette circonstance peut être négligée, dans quels cas cette négligence exerce une influence sensible sur l'accord entre les résultats du calcul et les observations.

En établissant une loi pour la relation entre les volumes spécifiques des combinaisons analogues d'éthyle et de méthyle (31), le calcul a donné des résultats à peu près coïncidents avec les observations. Mais aussi les points d'ébullition de ces substances ne diffèrent que fort peu; je ferai voir (39), que cette différence pour toutes les combinaisons analogues d'éthyle et de méthyle est $= 18^0$.

Les points d'ébullition des combinaisons produites par substitution du chlore à la place de l'hydrogène, diffèrent beaucoup plus entre eux.

Par exemple, la combinaison $C_4H_{10}Cl_2$ bout à 11^0, la combinaison C_4Cl_{12} à 182^0; la combinaison $C_4H_{10}S$ bout à 73^0, la combinaison $C_4H_2Cl_8S$ à 160^0. Pour de telles substances, si l'on néglige de comparer les volumes spécifiques à d'égales distances des points d'ébulilition, une différence doit nécessairement se montrer. Presque toutes les observations ont été faites pour une température moyenne,

mais le calcul donne des résultats pour des températures également distantes des points d'ébullition. Voilà ce qui explique une grande partie des différences trouvées entre les observations directes et les résultats calculés. La loi que nous avons communiquée se démontre comme vraie, précisément parce que les résultats calculés ne coïncident pas toujours avec les données expérimentales.

36. Jusqu'à présent j'ai développé des lois qui renferment des idées précises; chaque loi a pour base une considération définie, et nous pouvons nous faire une idée de la cause de l'existence de ces lois. Aussi, n'est-ce pas un tâtonnement empirique qui m'a conduit aux résultats communiqués précédemment, mais la spéculation appliquée à l'expérience (1). La densité est une notion rigoureusement définie, quant aux notions d'où elle résulte; ce n'est pas le cas pour une autre qualité physique, pour le point d'ébullition, dont je vais parler.

Je vais développer maintenant quelques résultats, auxquels j'ai été conduit en examinant si, pour des combinaisons analogues, des relations simples existent seulement pour le volume spécifique ou si elles ont lieu encore pour d'autres qualités physiques. J'ai découvert ainsi une *remarquable régularité quant aux points d'ébullition de combinaisons analogues*. Comme nous ne connaissons pas la notion du point d'ébullition, d'après toutes ses causes, nous pouvons admettre cette règle seulement comme donnée par l'expérience. La généralité de cette règle n'est de-

(1) Cette phrase oblige à rappeler, 1° Que dès 1827, on avait montré que le volume atomique des métaux isomorphes est le même, en définissant le volume atomique comme M. Kopp (*Chimie appliquée aux arts*, t. I, *Introd.*, p. 46);

2° Qu'en 1839, on avait fait ressortir, d'après les mêmes exemples sur lesquels s'appuie M. Kopp « qu'à mesure que le chlore se substitue à l'hydro» gène, on voit la densité de la vapeur s'accroître, la densité du corps li» quide s'élever et le point d'ébullition monter des degrés les plus bas de » l'échelle jusqu'aux plus élevés.» (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. IX, p. 791.)

3°. Qu'en 1834, on imprimait dans le Mémoire sur l'esprit de bois « que » toutes les combinaisons du méthylène sont plus volatiles que celles de l'hy» drogène carboné et qu'on pourrait certainement calculer exactement, d'a» près quelques-unes d'entre elles, la différence qui doit séparer les autres.»

Enfin, que c'est l'énorme différence qui existe entre le volume atomique de l'acide acétique 709 et celui de l'acide chloracétique 1202, qui a empêché d'admettre l'isomorphisme de ces deux corps à priori, et qui donne un si haut intérêt à toutes les études cristallographiques relatives aux corps obtenus par substitution où le *type chimique* se conserve, quoique tout porte à penser que le *type cristallographique* se modifie. (R.)

mandée par aucune théorie, elle est annoncée seulement par un grand nombre d'observations reconnues comme exactes; elle peut recevoir un plus haut degré de vraisemblance, ou subir des altérations et des restrictions, si les données expérimentales que l'on doit admettre à présent vont être constatées ou corrigées.

37. J'ai mentionné plus haut (34) l'incertitude existant quant à la densité de quelques combinaisons. Cette incertitude est encore beaucoup plus grande dans les données expérimentales quant au point d'ébullition; elle rend très-difficile la démonstration aussi bien que la réfutation de la règle avancée.

En comparant entre elles les diverses observations sur les points d'ébullition de la même substance, on trouve des écarts inexplicables, et beaucoup plus considérables que ce n'était le cas quant aux observations de la densité. Ainsi M. Dumas a observé pour l'hydrate de l'acide valérique la densité = 0,937, le point d'ébullition = 175°; M. Trommsdorff, pour la même substance, la densité = 0,944, et le point d'ébullition = 132°. M. Faraday avait donné 1,553 comme la densité de la combinaison $C\,Cl_2$ (densité de la vapeur = 572), et 71 à 77°, comme le point d'ébullition, si cette substance se trouve dans de l'eau; M. Regnault a trouvé pour la même combinaison, la densité = 1,619, et le point d'ébullition, dans les mêmes circonstances, = 102°. M. Faraday rapporte que la combinaison $C_4\,H_8$ (densité de la vapeur = 1,96) est gazeuse au-dessous de 0°; d'après M. Couerbe, le point d'ébullition de cette substance se trouve de + 28° à 30°. Chacune de ces observations semble mériter confiance, on ne pourrait en rejeter aucune si elle existait seule. M. Zeise a donné pour point d'ébullition du mercaptan 62° à 63°: les données expérimentales de ce chimiste jouissent avec raison d'une grande confiance; on ne mettrait pas en doute cette donnée qui, avec beaucoup de vraisemblance, peut être regardée comme une erreur de rédaction, si on ne savait à présent, avec la plus grande sûreté, que ce point est à 36°. Je pourrais multiplier ces exemples, mais cela me paraît inutile.

Pour d'autres substances, il est impossible, ou bien difficile, de déterminer le point d'ébullition par l'observation, parce qu'elles se décomposent avant de bouillir, ou qu'elles se décomposent en bouillant. Ainsi, le point d'ébullition de

l'acide œnanthique hydraté monte de 260° à 294°, durant l'ébullition, d'après MM. Pelouze et Liebig. Pour d'autres substances encore, qui bouillent déjà à des températures très-basses, le point d'ébullition est également difficile à déterminer exactement. On ne peut nullement admettre, comme déterminations de ce point, des expériences faites en chassant un gaz par un tube environné d'un mélange réfrigérant dont la température est connue. Ces expériences ne donnent pas même des résultats approximatifs, car ordinairement le courant de gaz va trop vite, et le tube refroidi est trop court pour que le gaz puisse recevoir la température du mélange refroidissant. Et supposé même que cela se fasse, la température acquise serait trop voisine du point d'ébullition pour qu'une quantité appréciable de la substance pût être condensée. Si dans un espace dont la température est au-dessus de 100°, nous tenons une certaine partie d'un tube à la température de 90°, et que nous le fassions parcourir par de la vapeur d'eau à 100°, nous ne recevrions pas une quantité appréciable de ce liquide; et si nous n'avions pas d'autres moyens de déterminer le point d'ébullition de l'eau, sans doute nous le supposerions beaucoup trop bas. On ne peut pas reconnaître de telles expériences comme décisives sur le point d'ébullition, on ne peut admettre que des observations faites avec des liquides réels.

Voici un autre problème qui se rattache également à l'incertitude des observations sur le point d'ébullition. Deux substances isomères et jouissant de la même densité de vapeur, ont-elles un point d'ébullition le même ou non? Les exemples les mieux étudiés, par exemple, le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle, paraissent indiquer que, pour de telles substances, le point d'ébullition est bien le même. Dans d'autres cas, on n'a pas trouvé la même coïncidence; mais, d'après ce que nous venons de mentionner, il est bien incertain si l'on peut considérer les observations suivantes comme décisives pour le problème en question. Quant à la combinaison $C_2H_4Cl_2$ (densité de la vapeur $= 3,4$), M. Regnault a observé, pour la modification que l'on considère ordinairement comme chlorure d'éthyle, la densité 1,247 et le point d'ébullition 82°; pour la modification qu'il considère comme éther hydrochlorique monochloruré, la densité 1,174 et le point d'ébullition 64°. Quant à la combi-

naison $C_4H_6Cl_6$ (densité de la vapeur 4,6), il a observé pour la modification que l'on regarde ordinairement comme hyperchloride d'acéthyle la densité 1,422, le point d'ébullition 115°; pour la modification qu'il considère comme éther hydrochlorique bichloruré, la densité 1,372, le point d'ébullition 75°. Quant à la combinaison $C_4H_4Cl_8$ (densité de la vapeur = 5,8), il a observé pour la modification que l'on regarde ordinairement comme hyperchlorure de formyle, la densité 1,576, le point d'ébullition 135°; pour la modification qu'il considère comme éther hydrochlorique trichloruré, la densité 1,530, le point d'ébullition 102°. Je ne sais pas si ces observations décident le problème, mais ce qui est bien sûr, c'est qu'on ne sait quel point d'ébullition adopter pour $C_4H_8Cl_4$ (densité de la vapeur = 3,4), $C_4H_6Cl_6$ (densité de la vapeur 4,6), $C_4H_4Cl_8$ (densité de la vapeur = 5,8), etc.

38. Heureusement, il y a aussi beaucoup de combinaisons dont le point d'ébullition est déterminé avec plus de sûreté, et celles-ci possèdent une régularité parfaite.

Considérons des combinaisons analogues quant à la composition et quant à la condensation, qui est donnée par la densité en vapeur. Si nous arrangeons les points d'ébullition observés dans un tableau, tel qu'il a été établi plus haut (27), nous retrouvons pour eux la même régularité que nous avons signalée dans le passage cité pour les volumes spécifiques; et la loi générale que nous avons établie (27) pour la dernière qualité, paraît également être applicable pour les points d'ébullition, si nous mettons dans la règle le terme *point d'ébullition*, au lieu de *volume spécifique*.

Pour vérifier ce que je viens de dire, je veux mettre ici quelques observations de points d'ébullition, pour les mêmes substances qui déjà (28) ont servi à justifier la loi sur la densité des combinaisons analogues.

	A		B		C	
	Acide acétique.		Acide formique.		Acide benzoïque.	
α — Eau............	120°	Dumas...	99°	Liebig...	239°	Mitscherlich
β — Oxyde d'éthyle....	74	Dumas...	53	Liebig...	209	Dumas
γ — Oxyde de méthyle..	58	Dumas...	?		198	Dumas

En désignant maintenant par $(A+\alpha)$, $(A+\beta)$,..., les points d'ébullition des combinaisons $A+\alpha$, $A+\beta$,...,

on trouve encore que ces observations satisfont, entre les limites d'expérience, aux équations mentionnées (28). Tout ce qui a été dit dans ce passage paraît également confirmé si nous substituons la qualité de point d'ébullition à la qualité de volume spécifique.

39. Nous allons encore énumérer quelques cas spéciaux de la loi générale que nous venons de proposer pour les points d'ébullition de combinaisons analogues.

Le point d'ébullition de toutes les combinaisons d'éthyle est de 18° *plus haut que celui des combinaisons analogues de méthyle.*

Voici les observations qui me sont connues pour de telles combinaisons; elles satisfont, sans aucune exception, à la loi donnée en dedans des limites des fautes d'expérience :

	Points d'ébullition observés.		Différence.
$AeO + H_2O$	78°,4	Gay-Lussac	18°,4
$MeO + H_2O$	60	Kane	
$Ae + J_2$	64,8	Mitscherlich	24,8, 14,8.
$Me + J_2$	40,50	Dumas	
$AeS + H_2S$	36,2	Liebig	15,2
$MeS + H_2S$	21	Gregory	
$\bar{O} + AeO$	184	Dumas et Boullay	23
$\bar{O} + MeO$	161	Dumas et Péligot	
$\bar{A} + AeO$	74	Dumas	16
$\bar{A} + MeO$	58	Dumas et Péligot	
$\bar{B} + AeO$	209	Dumas et Boullay	11
$\bar{B} + MeO$	198	Dumas et Péligot	
$Ae + O_4 - H_2$	120	Dumas	21,5
$Me + O_4 - H_2$	98,5	Liebig	

40. *Le point d'ébullition d'un acide hydraté* ($A + H_2O$) *est de* 45° *plus haut que celui de la combinaison d'éthyle analogue* ($A + AeO$).

$\bar{A} + H_2O$	120°	Dumas	46°
$\bar{A} + AeO$	74	Dumas	
$\bar{F} + H_2O$	98,5	Liebig	45,1
$\bar{F} + AeO$	53,4	Liebig	
$\bar{S} + H_2O$	235	D'Arcet	21
$\bar{S} + AeO$	214	D'Arcet	
$\bar{B} + H_2O$	239	Mitscherlich	30
$\bar{B} + AeO$	209	Dumas et Boullay	

Les petites irrégularités dans les différences des points d'ébullition des deux dernières substances, peuvent être

regardées sans doute comme fautes d'expérience, qui dans des températures si élevées sont inévitables.

41. Si nous admettons la vérité des deux lois précédentes, il s'ensuit *que le point d'ébullition d'un acide hydraté* ($A + H_2O$) *est de* 63° *plus haut que celui de la combinaison de méthyle analogue* ($A + MeO$). Je ne connais que fort peu d'observations pour de telles analogies. Le point d'ébullition de l'acide benzoïque hydraté a été observé à 239° (Mitscherlich); celui du benzoate de l'oxyde de méthyle devrait être à 239 — 63° = 176°. MM. Dumas et Péligot l'ont observé à 198°. Cet accord du calcul avec l'observation me paraît suffisant pour des température si élevées.

On connaît plus exactement le point d'ébullition pour l'acide acétique hydraté ; il se trouve à 120°. D'après notre loi, celui de l'acétate de l'oxyde du méthyle devrait se trouver à 120 — 63 = 57°. MM. Dumas et Péligot ont trouvé par observation directe 58°.

Je pourrais encore ajouter beaucoup de telles lois ; par exemple, le point d'ébullition de tous les succinates est de 127° plus haut que celui des acétates analogues ; celui de tous les acétates est de 18° plus haut que celui des formules analogues ; celui de tous les benzoates est de 150° plus haut que celui des formiates analogues, etc.

Tous ces nombres ne peuvent être à présent encore que des approximations ; je n'ai pas fait attention à la variation de la pression atmosphérique (43).

42. On doit espérer de retrouver encore pour les combinaisons produites par substitution, quant aux points d'ébullition, des règles semblables à celles que j'ai démontrées pour les volumes spécifiques (33). Cependant c'est précisément là que l'incertitude des observations (37) se fait sentir. Je veux pourtant communiquer les résultats que j'ai trouvés pour ces combinaisons, et qui semblent annoncer une règle dont l'existence ne peut pas être attribuée au hasard.

Comparons les points d'ébullition des combinaisons suivantes :

$C_4 H_8 O_4$	120°	Dumas	6 D = 75°, D = 12°,5 ;
$C_4 H_2 Cl_6 O_4$	195	Dumas	
$C_4 H_8 O_2$	21°8	Liebig	6 D = 72,2, D= 12,0.
$C_4 H_2 Cl_6 O_2$	94	Liebig	

D'après cela, on pourrait bien supposer qu'en substituant

x atomes de chlore à la place de x atomes d'hydrogène, on fait monter le point d'ébullition de $x . 12^{0}$.

En effet plusieurs observations pour des groupes de combinaisons analogues tout à fait différentes quant à la constitution et quant au nombre des éléments substitués, paraissent confirmer cette loi.

Substances.	Point d'ébullition calculé.	Point d'ébullition observé.	
$C_4 H_{10} S$..........		73^{0}	Regnault.
$C_4 H_2 Cl_8 S$.........	$73 + 8.12 = 169^{0}$	160	le même.
$C_2 H_4 Cl_4$...........		30,5	le même.
$C_2 H_2 Cl_6$...........	$30,5 + 2.12 = 54,5$	60,8	le même
$C_2 Cl_8$..............	$30,5 + 4.12 = 78,5$	78	le même.

Mais des observations pour d'autres combinaisons ne s'accordent pas aussi bien avec la loi donnée. Ainsi, les observations de M. Regnault, sur les points d'ébullition des combinaisons produites par substitution du chlore dans le chloride d'éthyle, donnent les résultats suivants, si l'on prend pour base le point d'ébullition du chloride d'éthyle déterminé par M. Thenard :

Point d'ébullition observé.

$C_4 H_{10} Cl_2$........	11^{0}
$C_4 H_8 Cl_4$..........	$64^{0} = 11 + 2.26,5$
$C_4 H_6 Cl_6$..........	$75^{0} = 11 + 4.16,0$
$C_4 H_4 Cl_8$..........	$102^{0} = 11 + 6.15,2$
$C_4 H_2 Cl_{10}$........	$146^{0} = 11 + 8.16,9$
$C_4 Cl_{12}$...........	$182^{0} = 11 + 10.17,1$

A l'exception de la combinaison $C_4 H_8 Cl_4$, les observations donnent assez bien le nombre de degrés pour lequel le point d'ébullition s'est élevé par la substitution d'un atome de chlore à la place d'un atome d'hydrogène. Ces observations me semblent démontrer, aussi bien que les observations mentionnées précédemment, que ce nombre est le même pour la substitution du premier, second, troisième..., atome, que le point d'ébullition s'élève toujours de la même quantité, par des remplacements successifs de l'hydrogène par du chlore. Mais ce nombre, tel qu'il résulte des observations que je viens d'alléguer, diffère beaucoup de celui que nous avons trouvé auparavant; il serait $= 16^{0}$, tandis que nous l'avons déduit précédemment

= 12°. Cela me porte à croire que les observations en général ne sont pas encore assez exactes pour que l'on puisse en déduire ce nombre; mais je crois avoir démontré avec beaucoup de vraisemblance la vérité de la *forme* des lois pour les points d'ébullition des combinaisons analogues, et que les données expérimentales les mieux constatées s'accordent parfaitement avec ces lois.

43. Les lois que je viens de développer me semblent être de la plus haute importance pour la chimie; elles sont pour les qualités physiques ce que la loi des proportions définies est pour la constitution d'après le poids. Je ne me flatte nullement d'avoir épuisé cette matière; les lois que j'ai annoncées ont besoin encore de corrections que j'ai indiquées moi-même; et jusqu'à ce qu'on puisse ajouter ces corrections, ces lois ne renferment que des vérités approximatives (35 à 41). Mais je me flatte d'avoir fait connaître des règles qui contribueront essentiellement à la découverte de la vérité, soit en se vérifiant entièrement, soit en se faisant corriger dans des parties accessoires par une expérience plus étendue et plus rigoureuse.

Les lois que j'ai communiquées renferment encore d'autres règles que je me contente maintenant d'annoncer. La vérité de la loi, que la différence des volumes spécifiques de combinaisons analogues est constante pour des températures également distantes des points d'ébullition, implique la loi sur la dilatation de la chaleur pour les combinaisons analogues. La vérité de la loi que la différence des points d'ébullition (qui ne sont que des températures correspondantes à une certaine pression des vapeurs) de combinaisons analogues est constante, implique la loi sur l'élasticité des vapeurs pour les combinaisons analogues. Deux qualités physiques, la dilatation par la chaleur et l'élasticité de la vapeur, sont donc encore comprises dans la loi générale que nous avons donnée (27) pour le volume spécifique spécialement, et cette loi est également applicable à ces deux qualités dans tout ce qui en a été dit (27 et 28).

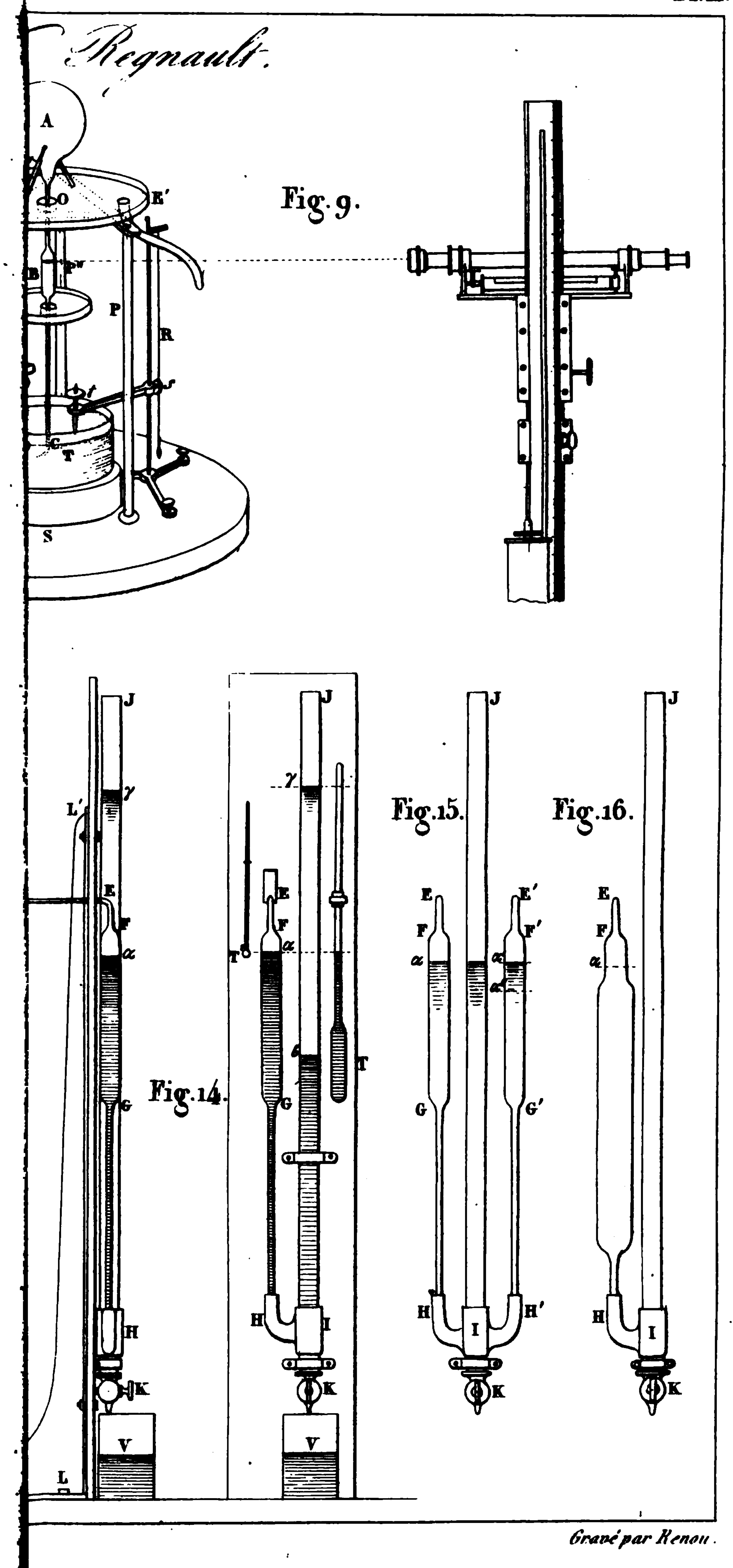

Regnault.
Fig. 9.
A
O
E'
B
P
R
C
T
S
Fig. 14.
Fig. 15.
Fig. 16.
J
γ
L'
E
F
α
G
H
I
K
V
L
E'
F'
G'
H'
Gravé par Renou.

TABLE DES MATIÈRES,

Tome IV. (3me Série.)

Pages.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUATRIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

